
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1855.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1856.

Vorwort.

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molekularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich der Cyan- und Mellonverbindungen, der organischen Basen und der analytischen Chemie; Prof. Kopp neben der Redaction des Ganzen und den auf das letztere bezüglichen Arbeiten die Berichterstattung über die Atomenlehre, einen Theil der Wärmelehre, die unorganische Chemie und die anderen Theile der organischen Chemie, und das im Anhange zur analytischen Chemie Enthaltene.

Der Kreis befreundeter Lehrer der Naturwissenschaften, welche sich 1848 in Giefsen zu der Bearbeitung eines Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie, Physik, Mineralogie und chemischen Geologie vereinigten, ist zersplittert und gelichtet worden. Prof. v. Liebig siedelte 1852 nach München über. Herr Prof. Knapp folgte 1853 gleichfalls einem Rufe nach Bayern. Seine dortige Berufsthätigkeit hinderte ihn, die bis dahin von ihm erstatteten Berichte über die Fortschritte der technischen Chemie fortzusetzen; Prof. Kopp hat für den vorliegenden wie für die zwei vorhergehenden Berichte versucht, einen Ueberblick über

die wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete der technischen Chemie zu geben. Herr Prof. Dieffenbach, welcher die Berichte über die Fortschritte der chemischen Geologie in den früheren Jahresberichten erstattet hatte, wurde der Wissenschaft am 1. October 1855 durch den Tod entrissen. Die Hoffnung, dafs Herr Prof. Ettling aufser dem Berichte über die Fortschritte der Mineralogie auch den über die Fortschritte der chemischen Geologie übernehme, wurde durch seinen am 21. Juni 1856 erfolgten Tod vereitelt. — Die bisher erschienenen Jahresberichte haben ergeben, wie jeder einzelne Theil des Berichtes jedem anderen zur Ergänzung dient und wie nothwendig hierfür ein gemeinsames Arbeiten und stete Besprechung der Berichterstattenden ist. Diese Rücksicht liefs davon abstehen, anderswo Kräfte zur Berichterstattung über die Mineralogie und die chemische Geologie zu gewinnen zu suchen. Andererseits schien es Pflicht, dem Bericht möglichst diejenige Nützlichkeit zu wahren, welche ihm der bisher eingehaltene Plan und die angestrebte Vollständigkeit und Objectivität der Berichterstattung geben konnten. Es mag deshalb Nachsicht finden, dafs Prof. Kopp für den vorliegenden Jahrgang eine Uebersicht des in der Mineralogie und der chemischen Geologie Gearbeiteten zu geben versucht hat; wie früher, wurde auch diesmal hauptsächlich das auf die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Mineralien Bezügliche berücksichtigt, weniger die ausschliefslich neue Fundorte betreffenden Angaben.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

†

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Physik und physikalische Chemie.

Bekanntlich hat Plateau (1) schon im Jahre 1842 ein Verfahren beschrieben, wonach es ihm gelang, durch Einbringen von Oel in verdünnten Weingeist von gleicher Dichtigkeit frei schwebende Kugeln von sehr bedeutender Gröfse zu erhalten. Wenn er eine solche Kugel mittelst einer geeigneten Vorrichtung (einer wagerecht gestellten Metallscheibe, die von der Oelkugel umgeben und von einer dünnen, senkrechten, leicht beweglichen Axe getragen wurde) in eine langsame rotirende Bewegung versetzte, sah er dieselbe an den Polen sich abplatten und an dem Aequator anschwellen. Wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit gesteigert, so begann die Oelmasse in ihrer Umwälzungsaxe sich auszuhöhlen und ging endlich in einen Ring über, der sich von der Scheibe losrifs und frei schwebend eine kurze Zeit um seinen Mittelpunct rotirte (2). Die mathematische Begründung dieser Vorgänge und im Allgemeinen eine Bestimmung der Oberflächengestalten rotirender Flüssigkeiten ist kürzlich von Beer (3) versucht worden. Bezüglich des näheren Inhaltes dieser Untersuchung verweisen wir auf den Abschnitt über Gleichgewicht und Bewegung tropfbar-flüssiger Körper in diesem Jahresbericht.

Molecularwirkungen. Capillarität.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 2. — (2) Pogg. Ann. Erg.-Bd. II, 249. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 1 u. 120.

Capillarität.

Aus den hydraulischen Studien Savart's (1) ist es bekannt, dafs zwei Wasserstrahlen, die aus gleichen kreisrunden Oeffnungen mit gleicher Geschwindigkeit austreten, wenn ihre Axen in eine gerade Linie fallen und sie sich an solchen Stellen treffen, wo jeder von beiden noch vollkommen zusammenhängend ist, eine fast kreisrunde spiegelnde Wasserscheibe bilden, deren Lage die Richtung der Strahlen winkelrecht durchschneidet. Sie hat einen wulstartigen Rand, von welchem sich das Wasser, nach fast gänzlicher Erschöpfung seiner Geschwindigkeit, ringsum in Tropfen ablöst. Diese rasche und beinahe bis zum Erlöschen gehende Abnahme der lebendigen Kraft der zusammenstofsenden Strahlen ist, wie Hagen (2) überzeugend dargethan, nicht eine Folge des Stofses, sondern mufs als eine Wirkung der Capillarität angesehen werden. Aus demselben Gesichtspuncte hat neuerdings auch Magnus (3) diese interessante Untersuchung aufgenommen, hauptsächlich mit Rücksicht auf diejenigen Erscheinungen, welche eintreten, wenn die beiden zusammentreffenden Strahlen einen Winkel bilden.

Zu seinen Versuchen benutzte er ein Wasserbehälter, in dessen Boden ein mittelst eines Hahnes verschliefsbares Rohr eingesetzt war, aus dem das Wasser beim Oeffnen des Hahnes gleichzeitig in zwei lange, ziemlich weite Schläuche von vulcanisirtem Caoutchouc eindringen mufste. Beide waren an ihren vorderen Enden mit Messingansätzen versehen, auf welche Kappen aufgesteckt wurden, in deren dünner Wand sich die Ausströmungsöffnungen befanden. Mittelst dieser Schläuche, deren Ausmündungen auf festen Gestellen ruhten, war es möglich, dem ausfliefsenden Strahle jede beliebige Richtung zu ertheilen. Magnus beschreibt die Resultate einer grofsen Anzahl Versuche, die er mit

(1) Ann. ch. phys. [2] LV, 257. — (2) Jahresber. f. 1849, 7. — (3) Pogg. Ann. XCV, 1; Phil. Mag. [4] XI, 89. 178; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 117; Arch. ph. nat. XXXI, 332.

diesem Apparate angestellt hat. Die Erscheinungen, die er beobachtete, bieten nämlich mannichfaltige Abwechslungen, je nach der Gröfse des Winkels, in welchem die Strahlen zusammentreffen, je nachdem die Achsen der Strahlen sich schneiden oder an einander vorübergehen, je nachdem die Oeffnungen gleiche oder verschiedene Durchmesser haben, und endlich je nach der Geschwindigkeit des Ausflusses. Um ungleiche Geschwindigkeiten zu erhalten, wurde in der einen Caoutchoucröhre eine Verengerung angebracht. Ein näheres Eingehen auf die Formen der beobachteten Erscheinungen ist ohne die Beihülfe der begleitenden Zeichnungen unausführbar. Im Allgemeinen konnten sie als Folgen des zusammengesetzten Einflusses, welchen bei gegebener Geschwindigkeit die gleichzeitige Einwirkung des Stofses und der Moleculartbätigkeit auf bewegte Wassermassen ausüben, befriedigend erklärt werden. Capillarität.

Die eigenthümlichen, schon von Michelotti beschriebenen Formen, welche die aus Oeffnungen von verschiedener Gestalt austretenden Strahlen zeigen, hat Magnus auf die Wirkung von zwei oder mehreren Strahlen, die im Winkel zusammentreffen, zurückgeführt. Er stützte sich dabei auf die bekannte Thatsache, dafs das ringsum am Rande einer Oeffnung in dünner Wand austretende Wasser stets eine mehr oder weniger grofse Neigung gegen die Achse des Strahles, also aufser der Geschwindigkeit gleichlaufend mit der Achse noch eine zweite Bewegung winkelrecht zu derselben besitzt. Bei kreisförmigen Oeffnungen, und wenn alle Hindernisse im Innern vermieden sind, ist diese Neigung an allen Puncten des Randes gleich grofs; der Strahl erleidet daher überall eine gleich starke Contraction, ist übrigens vollkommen glatt und durchsichtig, und so lange er zusammenhängend ist, bleibt sein Querschnitt kreisrund. Bei anders gestalteten Oeffnungen ist die Seitenbewegung der ausströmenden Wassertheile, winkelrecht zur Achse des Strahles, an verschiedenen Puncten des Umfanges ungleich, theils in Folge der Molecularwirkung

Capillarität. zwischen den Theilen der Flüssigkeit, theils, wie Magnus annimmt, wegen des ungleichen Widerstandes, den die im Innern des Strahles befindliche Masse an verschiedenen Stellen leistet. Bei einer viereckigen Ausflufsöffnung z. B. zeigt sich die stärkste Bewegung gegen die Achse des Strahles an den Ecken, wo die Capillarwirkung am thätigsten ist und die flüssigen Theile bei verhältnifsmäfsig geringer Masse der Seitenbewegung den geringsten Widerstand entgegensetzen. Den wesentlichsten Einflufs auf die sonderbaren Gestalten der Strahlen schreibt indessen Magnus der Ungleichheit des Widerstandes zu, den die von verschiedenen Puncten des Randes einer Oeffnung kommenden flüssigen Theile bei ihrer Bewegung winkelrecht gegen die Achse des Strahles erfahren. Denn als er Wasser durch ein viereckiges Rohr ausströmen liefs und dabei Sorge trug, dafs die Flüssigkeit dieses Rohr ganz erfüllte und benetzte, so nahm der Strahl, unmittelbar nachdem er die Oeffnung verlassen, einen kreisförmigen Querschnitt an, der weder Anschwellungen noch sonst welche von den Erscheinungen darbot, die der aus Oeffnungen in dünner Wand hervorgehende Strahl zeigt.

Pacinotti, Gianni und Cocchi (1) haben eine Reihe von Messungen der Kraft des Stofses eines senkrechten Wasserstrahls gegen ebene Flächen ausgeführt, wobei die letzteren in verschiedenen Gröfsen, Abständen und Neigungen gegen die Oeffnungen gestellt wurden und das Wasser aus Oeffnungen von verschiedener Weite und unter verschiedenen Druckhöhen ausflofs. Wesentlich neue Resultate haben sie nicht gewonnen.

Leidenfrost'scher Versuch (s. g. sphäroïdaler Zustand). Tyndall (2) hat durch den folgenden sinnreichen Versuch bewiesen, dafs zwischen dem Leidenfrost'schen Tropfen und seiner glühenden Unterlage sich in der That

(1) Cimento I, 265. — (2) Phil. Mag. [4] X, 353; Arch. ph. nat. XXXI, 77.

ein Zwischenraum befinden kann. Ein Theil der convexen Aufsenfläche einer umgedrehten Silberschale wurde etwas abgeplattet, so weit als erforderlich, damit ein flüssiger Tropfen darauf verweilen konnte. Nahe dahinter wurde ein dünner Platindraht lothrecht gespannt und durch einen electrischen Strom im Glühen erhalten. Als man dann einen Tropfen schwarzer Tinte, mit etwas Alkohol vermischt, auf die glühende Schale brachte, konnte bei geeigneter Stellung des Auges der glühende Draht zwischen Silberfläche und Tropfen ganz deutlich wahrgenommen werden, und man konnte sich überzeugen, dafs ein Tropfen von mehr als ¼ Zoll Durchmesser nirgends die Metallfläche berührte. Tyndall schliefst hieraus, dafs das Dasein eines mefsbaren Abstandes zwischen Metall und Tropfen Bedingung des Auftretens der Erscheinung sei und dafs der Tropfen von seinem eigenen Dampfe getragen werde. Dagegen verwirft er die von einigen Physikern zu verschiedenen Zeiten aufgestellte Hypothese einer Abstofsung, ausgeübt von der Wärme auf sichtbaren Abstand.

Leidenfrost'scher Versuch (s. g. sphäroïdaler Zustand).

Der beschriebene Versuch kann aber auch nicht unbedingt als Beweis gelten, dafs der Tropfen von seinem Dampfe getragen wird. Denn wenn man voraussetzt, dafs der von Tyndall beobachtete undurchsichtige Tropfen, durch den Dampf emporgerissen, eine oscillirende, auf und niedergehende Bewegung annahm, so konnte er sehr wohl periodisch mit seiner Unterlage in Berührung gekommen sein und gleichwohl den Durchblick auf den glühenden Draht gestatten. Die Erscheinung würde aber dann dem Wesen der Sache nach mit derjenigen kleinerer, auf glühenden Platten herumtanzender Tropfen zusammen fallen.

Die Gründe, welche, ohne der Thatsache zu widersprechen, dafs der Leidenfrost'sche Tropfen durch die Gewalt der entwickelten Dämpfe häufig auf mefsbaren Abstand über seine Unterlage gehoben werden könne, gleichwohl eine solche Isolirung nicht als nothwendige Bedingung der Erhaltung der Tropfenform erscheinen lassen, sind kurz

Leidenfrost'scher Versuch (s. g. sphäroïdaler Zustand).

zusammengefafst, wie Buff (1) hervorgehoben hat, die folgenden : 1) In einem berufsten silbernen Löffel nimmt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in ganz gleicher Weise wie bei höherer die Tropfenform an. 2) Der auf einer heifsen Flüssigkeit rollende Tropfen, z. B. der auf heifsem Wasser gebildete Aethertropfen, biegt die Flüssigkeit ein, ganz so wie Quecksilber durch den Druck eines Glasstabs eingebogen wird. 3) Grofse Tropfen nehmen eine oscillirende Bewegung an, die oft mit merkwürdiger Regelmäfsigkeit stattfindet und ohne eine theilweise Berührung des Wassers mit seiner Unterlage ganz unmöglich sein würde. 4) Die gröfsten Tropfen lassen sich nicht etwa auf solchen Platten hervorbringen, welche die Wärme am besten ausstrahlen, sondern auf denjenigen, welche die beste Leitfähigkeit besitzen. Eine reine Silberschale eignet sich daher vorzugsweise zur Anstellung des Versuchs. 5) Die Erscheinung gelingt ausschliefslich nur mit verdampfbaren Flüssigkeiten, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur der erhitzten Unterlage, je niedriger der Siedepunct der Flüssigkeit; daher läfst sich der Versuch bei Anwendung schlecht leitender Platten, z. B. in Porcellan- und Glasgefäfsen, leichter mit Aether als mit Wasser anstellen und ist mit einem fetten Oele allein unausführbar. 6) Diejenige Temperatur, welche die Wand einer Schale wenigstens annehmen und beibehalten mufs, um von einer heifs eingegossenen Flüssigkeit nicht mehr benetzt zu werden, mufs stets höher liegen, als der Siedepunct dieser Flüssigkeit.

Entsprechend diesen verschiedenen Erfahrungssätzen ist die Erklärung, welche schon früher (2) Buff von der Erscheinung des Leidenfrost'schen Tropfens gegeben hat, wonach derselbe auf einer durch die Hitze bewirkten Veränderung im relativen Verhältnisse der Anziehungen be-

(1) Phil. Mag. [4] X, 350; Arch. ph. nat. XXXI, 75. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 13.

ruht, welche die Gefäßwand gegen die flüssigen Theile und diese gegen einander ausüben.

A. Fick (1) hat die Resultate seiner Studien über die Gesetze der Diffusion flüssiger Körper mitgetheilt. Seine theoretischen Betrachtungen vorläufig übergehend, da, wie er sich selbst ausdrückt, es ihm bis jetzt nicht gelungen ist, den Streit der Theorieen zu einem definitiven Abschlusse zu bringen, begnügen wir uns, aus seiner Arbeit einige interessante experimentelle Erfahrungen hervorzuheben. Es ist wahrscheinlich, jedoch auf experimentellem Wege bisher nicht mit Sicherheit entschieden, dafs die Schnelligkeit, womit lösliche Salze aus concentrirten Lösungen sich in verdünnteren verbreiten, dem jedesmaligen Concentrationsunterschiede an der Gränzfläche zweier Schichten proportional ist. Fick hat hierüber folgenden Versuch angestellt. Ein cylindrischer, oben und unten offener Röhrenabschnitt wurde mit dem einen Ende in ein Gefäfs eingekittet, das mit Chlornatrium ganz angefüllt war, dann der cylindrische Raum mit Wasser gefüllt und das Ganze in einen grofsen Behälter mit Wasser gestellt. So vorgerichtet blieb der Apparat wochenlang sich selbst überlassen, indem man nur von Zeit zu Zeit das Wasser in dem äufseren Behälter erneuerte. Da die Bodenschicht, mit ungelöstem Salz in Berührung, fortwährend absolut gesättigte Lösung enthalten, die Oberflächenschicht, an das reine Wasser gränzend, beständig die Concentration Null behalten mufste, so mufste sich schliefslich ein Zustand beweglichen Gleichgewichtes herstellen, dadurch characterisirt, dafs jede Schicht in ein und demselben Zeitabschnitte von der vorhergehenden eben so viel Salz empfing, als sie an die folgende abgab. Zur Bestimmung der Concentration in den aufeinander folgenden Schichten wurde ein an einem Wagebalken hängendes Glaskügelchen in die zu prüfende Schicht eingesenkt und das spec. Gew. der verdrängten Flüssigkeit aus demjenigen

Endosmose.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 59; Phil. Mag. [4] X, 30.

Endosmose. Gewichte berechnet, das in die andere Wagschale gelegt werden mufste, um das Kügelchen zu balanciren. Wenn man bedenkt, dafs eine feine chemische Wage empfindlich genug ist, um Gewichtsunterschiede von nur $\frac{1}{10}$ Milligramm sicher anzuzeigen, so mufs man zugeben, dafs das beschriebene Verfahren eine befriedigende Genauigkeit bieten konnte. In der That fand Fick, dafs die Concentration der Schichten von unten nach oben in arithmetischem Verhältnisse abnahm. Diefs gilt jedoch nur für Schichten von gleichbleibender Querschnittsfläche. In anders gestalteten Röhren, z. B. in solchen, die sich von unten nach oben trichterförmig erweiterten, mufste, immer unter Voraussetzung, dafs die Schnelligkeit der Diffusion dem Dichtigkeitsunterschiede der Schichten proportional ist, ein anderes Gesetz der Dichtigkeitsabnahme eintreten, das jedoch, da nach Eintritt des Gleichgewichtes gleichzeitig nothwendig gleich viel Salz von Schicht zu Schicht übergehen mufste, durch Rechnung bestimmt werden konnte. Wirklich liefs Fick die Diffusion des Salzes zu Wasser auch durch ein trichterförmiges Rohr vor sich gehen, und fand die Dichtigkeitsabnahme fast genau so, wie es nach der Rechnung sein mufste. Dann verglich er auch die Schnelligkeit des Ueberganges durch cylindrische Röhren von gleicher Weite aber ungleicher Höhe, indem er mit Hülfe titrirter Silberlösungen die Salzmengen bestimmte, welche während gleicher Zeiten durch diese verschiedenen Röhren zu dem reinen Wasser übergetreten waren. Das Resultat war, dafs die Beträge der Diffusion sich verhielten umgekehrt wie die Röhrenlängen. Erwärmung scheint diesen Procefs zu beschleunigen, wie auch schon Graham (1) wahrgenommen hatte.

(1) Bezüglich der Arbeiten Graham's über Diffusion vergleiche man Jahresber. f. 1850, 15; 1851, 7; 1854, 8 (die am letzteren Ort erwähnten Untersuchungen über Endosmose finden sich ausführlicher auch in Chem. Soc. Qu. J. VIII, 43; Ann. ch. phys. [3] XLV, 5).

Collodiumhäute fand Fick fast undurchdringlich für Chlornatrium, schwefels. Natron und Chlorbaryum, während Wasser in namhafter Menge durch dieselben diffundirte. — Der zuerst von Jolly beobachtete Satz, dafs beim Uebergange von reinem Wasser zu Salzwasser das endosmotische Aequivalent ganz unabhängig von der Concentration der Salzlösung sei, scheint sich durch Fick's Versuche zu bestätigen. Endosmose.

Hausmann hat Untersuchungen angestellt über die durch Molecularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen. — In einer ersten Mittheilung (1) bespricht er diese Formänderungen im Allgemeinen, wie dieselben auf einer Veränderung in der Zusammensetzung beruhen oder ohne eine solche stattfinden können, welchen Einflufs die Wärme ausübt, u. a. Er betrachtet weiter die Richtung, Gröfse und Geschwindigkeit der Molecularbewegung, und die Volumveränderungen, welche damit verbunden sein können. Specieller geht er dann auf die durch Molecularbewegungen in starren Körpern bewirkten Formänderungen ein, welche ohne chemische Veränderung erfolgen. Er unterscheidet hier die Formveränderungen, welche ohne Temperaturveränderung vor sich gehen (die allmälige Umwandlung der amorphen arsenigen Säure in krystallinische z. B.), von der durch Temperaturveränderung veranlafsten (dem Uebergang des Arragonits in Kalkspath z. B., oder des amorphen entwässerten schwefelsauren Kalks in krystallinischen Anhydrit). Besonders untersucht er die Umänderungen, welche Stabeisen, Stahl und Roheisen durch Temperaturwechsel erleiden. Die Structur des Stabeisens wird durch Erhitzung, namentlich längere Zeit andauernde, krystallinischer, während das Atomenlehre. Formveränderungen in festen Körpern.

(1) Nachrichten v. d. Universität u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1855, Nr. 11, S. 148; Instit. 1855, 409.

Formveränderungen in festen Körpern.

spec. Gewicht bemerklich abnimmt. Bei dem Stahl wird durch das Ablöschen im glühenden Zustande das Krystallinischsein des Gefüges vermindert, während zugleich das spec. Gewicht kleiner wird. Das Roheisen, sowohl das weifs erblasene als das graue, nimmt bei rascherem Erkalten ein geringeres spec. Gewicht an und verhält sich darin dem Stahl ähnlich. — In einer zweiten Mittheilung (1) bespricht Hausmann diejenigen Formveränderungen in starren leblosen Körpern, welche im Gefolge von chemischen Umänderungen derselben sich zeigen. Wir können auch für diesen Abschnitt der Untersuchung, in welchem, wie in dem ersten, eine grofse Zahl von Thatsachen in übersichtlichster Weise zusammengestellt sind, nur kurz angeben, von welchen Gesichtspunkten Hausmann's Betrachtung zur Eintheilung des thatsächlich Bekannten ausgeht. Er untersucht zuerst, welche Formveränderungen im Gefolge einer Aufnahme von Bestandtheilen stattfinden, namentlich durch Aufnahme von Sauerstoff (Bildung von Magneteisen aus Stab- und Roheisen, von Rothkupfererz aus Kupfer), von Wasser (Bildung von Eisenoxydhydrat, von Gyps aus wasserfreiem schwefels. Kalk), von Kohlensäure (Bildung von Bleiweifs, von Kupferlasur und Kupfergrün), ferner bei den verschiedenen Arten der Cämentation. Dann geht er über zu den Formveränderungen im Gefolge einer Ausscheidung von Bestandtheilen, und betrachtet hier die mit einem Verlust an Wasser verbundenen Formveränderungen, ferner die bei dem Entkohlen des Roheisens, bei der Verkohlung organischer Substanzen u. a. eintretenden. Ein letzter Abschnitt behandelt die Formänderungen im Gefolge eines Austausches von Bestandtheilen; z. B. die Umwandlung von Schwefelmetallen in Oxyde, Oxydhydrate u. a., des kohlens. Eisenoxyduls in Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, und die Umwandlungen

(1) Nachrichten v. d. Universität u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1855, Nr. 17, S. 229; Instit. 1856, 103.

in Form und Zusammensetzung, welche zuweilen an fossilen Zähnen wahrgenommen werden.

Krystallbildung.

Ueber die Nachbildung krystallisirter Mineralien und die Darstellung schwerlöslicher und unlöslicher Substanzen im krystallinischen Zustande hat Kuhlmann (1) Mittheilungen gemacht. Er läfst die Auflösungen der verschiedenen Substanzen, welche durch ihre Einwirkung auf einander die darzustellende Verbindung geben sollen, über einander geschichtet sein und sich durch Diffusion langsam mischen, oder er trennt sie mittelst poröser Scheidewände, um die Einwirkung zu verlangsamen. Diese Versuche kommen mit denen von Drevermann und Vohl überein, über welche wir früher berichteten (2), und sie bieten in ihren Resultaten Nichts Neues, was hier ausführlicher zu besprechen wäre.

H. Kopp (3) hat Mittheilungen gemacht über die Bildung von Krystallen mit Kernen, namentlich von solchen, wo eine äufsere Hülle als Fortsetzung eines inneren Kerns von diesem so leicht entfernbar ist, dafs es den Anschein hat, als ob beide gar nicht zusammengewachsen wären und als ob die Krystallisationskraft durch die dünne Schichte fremdartiger Substanz, die sich in solchen Fällen in der Regel zwischen Kern und Hülle findet, hindurch gewirkt habe. Es gelang ihm, solche Krystalle mit Kernen künstlich darzustellen, indem er mit gefärbtem Collodion überzogene Alaunkrystalle in einer Alaunlösung weiter wachsen liefs. Er erkannte, dafs dann die fremdartige Schichte den eingeschlossenen Krystall nicht vollständig deckt, und dafs, wenn auch nur an wenigen Punkten ein unmittelbares Anwachsen einiger Kryställchen an den inneren Kern stattfindet, sich von diesen aus eine vollständige Hülle um den Kern entwickelt, was defswegen möglich ist, weil jene Kryställchen sämmtlich durch den Kern in parallele Stel-

(1) Compt. rend. XLI, 1029; Instit. 1855, 439. — (2) Jahresber. f. 1853, 7 f. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 118; im Ausz. Cimento I, 466.

Krystallbildung. lung orientirt sind. Die Zahl der Berührungspunkte zwischen Kern und Hülle, welche zur Ausbildung der letzteren nothwendig sind, kann eine so kleine sein, dafs dadurch bei der Trennung der Hülle von dem Kern kein bemerkbares Hindernifs hervorgebracht wird. — Kopp fügt noch Einiges hinzu über die Bildung von Krystallen mit durchaus (ohne zwischenliegende fremdartige Schichte) damit zusammengewachsenen Einschlüssen; wir heben in dieser Beziehung nur hervor, dafs nach seinen Beobachtungen zusammengewachsene isomorphe Substanzen, z. B. gewöhnlicher Alaun als Hülle um einen Krystall von Chromalaun als Kern, nur mit sehr geringer Cohäsion vereinigt sind. — Er hat ferner Versuche angestellt zur Prüfung der Ansicht (1), ein Krystall könne durch sein Bestreben zu wachsen mechanischen Effect ausüben; er fand, dieser Ansicht entgegen, dafs ein Krystall (von Alaun z. B.) nie nach unten, wo er mit der Unterlage in Berührung ist, wächst, d. h. dafs Nichts von einer Kraft bemerklich ist, welche den Krystall so nach allen Seiten wachsen zu lassen strebe, dafs dadurch der seinem geringen Gewicht in der Flüssigkeit entsprechende Druck überwunden würde.

R. T. Forster (2) theilt in einer Abhandlung über die Molecular-Constitution der Krystalle seine Ansichten darüber mit, wie dieselben durch Aneinanderlagerung sphärischer oder sphäroïdischer Molecule gebildet zu betrachten seien.

Krystallographie. Frankenheim (3) hat Betrachtungen über die Ausbildung der Krystalle veröffentlicht, namentlich darüber, welche Regelmäfsigkeiten sich bezüglich der Lage der an Krystallen am häufigsten und vorzugsweise ausgebildet vorkommenden Flächen zeigen. Zur Bezeichnung einer Fläche bedient er sich der Methode der Normalen, deren

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 10. — (2) Phil. Mag. [4] X, 108. 310. Bemerkungen von Dana Phil. Mag. [4] X, 329. — (3) Pogg. Ann. XCV, 347.

Coordinaten nach drei senkrecht oder schief geneigten Axen bestimmt werden. Für eine Fläche, die nach der Weifs'schen Methode das Zeichen α a : β b : γ c hat, erhält die Normale das Zeichen p q r, wenn $p = \frac{1}{\alpha}$, $q = \frac{1}{\beta}$ und $r = \frac{1}{\gamma}$, oder $p\,\bar{q}\,\bar{r}$, wenn die Coëfficienten von q und r negativ sind; er bezeichnet, wo eine Verwechslung nicht zu befürchten ist, durch p q r sowohl die Normale als die Fläche. — Er findet nun für alle triklinometrische, fast alle rhomboëdrische, die Mehrzahl der monoklinometrischen und viele Krystalle der andern Systeme, dafs es immer möglich ist, drei Richtungen zu finden, welche verstatten, allen wichtigen Flächen die Zeichen Krystallographie.

100	010	001	011	$01\bar{1}$	$10\bar{1}$	u. s. f.
012	$01\bar{2}$	021	210 u. s. f.			
$11\bar{1}$	111	....	211	$\bar{2}11$ u. s. f.		

zu geben, deren Coëfficienten also 0 und 1, seltener 2, und noch seltener 3 sind. Den Richtungen 100 010 001 entspricht fast ohne Ausnahme die leichteste Spaltbarkeit. Für einige Krystallarten (namentlich quadratische und reguläre) haben zwar auch die vorherrschenden Flächen die Coëfficienten 0 und 1, aber die zunächst am häufigsten vorkommende Zahl ist nicht 2 sondern 3. — Bezüglich der näheren Ausführung dieser Betrachtungen und einiger damit zusammenhängenden müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ebenso müssen wir bezüglich folgender Mittheilungen auf die Abhandlungen selbst verweisen : Weifs (1), krystallographische Bemerkungen, die sich auf das rhomboëtrische Krystallsystem beziehen; Naumann (2), über die Tetartoëdrie im regulären Systeme (er betrachtet die an denselben Krystallen, des chlorsauren Natrons (3) z. B., vor-

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 7 u. 90. — (2) Pogg. Ann. XCV, 465. — (3) Jahresber. f. 1853, 332; f. 1854, 167.

Krystallographie. kommenden Tetraëder und Pentagonaldodekaëder nicht als hemiëdrische, sondern als tetartoëdrische Formen, und hält aufrecht, dafs geneigtflächige und parallelflächige Hemiëdrien nicht in Combination treten können); Naumann (1), über die rhombotype Hemiëdrie des quadratischen Systems (wo von je zwei an den Seitenkanten der Pyramide m P n liegenden Flächenpaaren abwechselnd das rechte und das linke wächst, so dafs 8 Flächen, je 4 an den Endpunkten einer und derselben Nebenaxe liegend, die neue hemiëdrische Form, eine rhombische Pyramide, bilden). — Scacchi (2) hat über das Vorkommen hemiëdrischer Formen an mehreren Krystallen eine auszugsweise Mittheilung gemacht. Wir werden nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung über die von ihm erhaltenen Resultate berichten.

Eine graphische Methode annähernder Winkelmessungen, besonders an kleineren Krystallen, beschrieb Haidinger (3); G. Sandberger (4) ein Verfahren, Krystallwinkel mittelst des geognostischen Compasses annähernd zu messen.

Abhängigkeit des spec. Gewichts vom krystallinischen oder amorphen Zustand. Es war schon früher bekannt, dafs viele Körper in dem krystallinischen Zustand ein gröfseres spec. Gewicht besitzen, als in dem amorphen; Ch. Sainte-Claire Deville (5) hat in dieser Beziehung neue Versuche angestellt und für verschiedene Substanzen ermittelt, ob sie durch Schmelzen und rasches Erkalten ein anderes spec. Gewicht annehmen (die Zahlen für das spec. Gew. beziehen sich auf das des Wassers von 4° als Einheit). Für krystallisirten Quarz fand er das spec. Gew. 2,642 bis 2,668, im Mittel 2,656; für das durch Schmelzen vor dem Gasgebläse daraus erhaltene Glas das spec. Gew. 2,209 bis 2,228, im Mittel 2,220. Das krystallisirte und das rasch erkaltete

(1) Pogg. Ann. XCVI, 580. — (2) Cimento I, 169. — (3) Wien. Acad. Ber. XIV, 3; XVII, 187. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 462. — (5) Compt. rend. XL, 769; Instit. 1855, 114; Arch. ph. nat. XXVIII, 324; Pogg. Ann. XCVI, 618; J. pr. Chem. LXV, 345; Phil. Mag. [4] XI, 144.

Wismuth gaben die spec. Gewichte 9,935 und 9,677; das sehr langsam erkaltete und das in Wasser gegossene Zinn die spec. Gewichte 7,373 und 7,239; das sehr langsam erkaltete und krystallinische Blei das spec. Gew. 11,254, das in Wasser gegossene das etwas gröfsere spec. Gew. 11,363. Krystallisirtes Steinsalz ergab das spec. Gew. 2,195, und nach dem Schmelzen und raschen Erkalten, wo es indefs wieder eine vollkommen krystallinische Structur zeigte, das spec. Gew. 2,204. Farblose Krystalle von Corund ergaben das spec. Gew. 4,022, die durch Schmelzen vor dem Gasgebläse daraus erhaltene Masse fast dasselbe spec. Gew., nämlich 3,992. Diese Versuche bestätigen, dafs einzelne krystallinische Substanzen durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen in den amorphen Zustand übergeführt werden, während andere unter denselben Umständen wieder den krystallinischen Zustand annehmen.

Abhängigkeit des spec. Gewichts vom krystallinischen oder amorphen Zustand.

Die Kenntnifs der Krystallform künstlich dargestellter Substanzen hat eine wichtige Bereicherung durch Rammelsberg's krystallographische Chemie (1) erhalten, ein Werk, in welchem neben einer umfassenden Zusammenstellung des bisher über die Krystallform chemischer Präparate Bekannten zahlreiche neue Untersuchungen von Rammelsberg, sowohl die Krystallgestalt als die Zusammensetzung betreffende, niedergelegt sind. Die specielleren Ergebnisse der Versuche, welche Rammelsberg zur Feststellung der Zusammensetzung vieler Verbindungen ausgeführt hat, sind von ihm besonders (2) veröffentlicht worden; wir werden in dem chemischen Theile dieses Berichtes bei den einzelnen Substanzen auf die von ihm erhaltenen Resultate zurückkommen. — Wie der krystallographischen Untersuchung chemischer Präparate mehr und mehr Auf-

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

(1) Handbuch der krystallographischen Chemie; Berlin, 1855. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 507; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 181; Pharm. Centr. 1855, 344.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

merksamkeit zugewendet wird, bezeugt ferner — aufser der Arbeit von Schabus (1), deren Resultate bereits in den vorhergehenden Jahresbericht aufgenommen wurden — eine umfassende Mittheilung von Marignac (2), deren Ergebnisse in dem chemischen Theile dieses Jahresberichts sich angeführt finden.

Kenngott (3) hat über den Isomorphismus der Alaune, welche schwefels. Ammoniak oder an der Stelle des Ammoniaks eine ihm homologe Base enthalten (4), Betrachtungen mitgetheilt, die indessen Nichts Neues bieten. Derselbe (5) hat den Isomorphismus des Zinkoxyds und des Schwefelcadmiums besprochen, und daran allgemeinere Betrachtungen über die (meist reguläre, manchmal hexagonale) Krystallform der Verbindungen geknüpft, welche aus gleichen Aequivalenten Metall und Sauerstoff, Schwefel, Selen oder einem salzbildenden Elemente bestehen.

Nicklès (6) kommt auf die Frage zurück (7), ob homologe Verbindungen im Allgemeinen als isomorph zu betrachten seien, und er spricht sich bejahend aus, indem er zugleich dem Begriff des Isomorphismus die weitere Bedeutung beilegt, dafs die Krystallgestalten der verglichenen Substanzen nicht demselben Systeme anzugehören brauchen, sondern dafs es genüge, wenn sie überhaupt nur ähnliche Formen, auch verschiedenen Systemen angehörige, seien (8). Eine Bestätigung seiner Ansichten findet er namentlich darin, dafs das Aethylammonium-Platinchlorid in Rhombo-

(1) Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte; Wien 1855. — (2) Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques; Genève 1855. Anzeige einiger Resultate Compt. rend. XLII, 288; Arch. ph. nat. XXXI, 170; Chem. Centr. 1856, 178. — (3) J. pr. Chem. LXIV, 492. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 16 u. 474. — (5) Wien. Acad. Ber. XVI, 172. — (6) Compt. rend. XL, 980; Instit. 1855, 122; J. pharm. [3] XXVII, 408. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1854, 16 ff. — (8) Diese Ansicht war von Laurent (Jahresber. f. 1849, 17) aufgestellt und von Nicklès schon früher (Jahresber. f. 1849, 18 ff.) vertheidigt worden.

ëdern krystallisirt (vgl. den Bericht über organische Basen), deren Winkel von 90°, also denen eines Würfels, nur sehr wenig abweichen, und dafs es somit allerdings als mit dem regulär krystallisirenden Ammonium-Platinchlorid isomorph zu betrachten sei.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gewicht und Krystallform.

F. H. Schröder (1) hat Untersuchungen angestellt über die Abhängigkeit zwischen der chemischen Zusammensetzung, dem spec. Gewicht und der Krystallform bei den rhomboëdrischen kohlens. Salzen. Er geht von einer Anzahl natürlich vorkommender rhomboëdrischer Spathe aus, meistens Mischungen isomorpher Salze, und sucht aus dem, was über die Eigenschaften derselben angegeben ist, Schlüsse zu ziehen auf die spec. Volume der diese Mischungen zusammensetzenden einfachen kohlens. Salze, und aus den spec. Volumen jener Mischungen und der Form ihrer Hauptrhomboëder darauf, in welcher Stellung das einen rhomboëdrischen Raum in Anspruch nehmende Atom Eines kohlens. Salzes wohl in den Raum eines solchen Atoms eines andern kohlens. Salzes eintrete. Es ist nicht gut thunlich, in kürzerem Auszug die Betrachtungen Schröder's wiederzugeben, die aufserdem nicht zu sicheren einfacheren Resultaten geführt haben.

Kremers (2) hat, im Anschlufs an seine Untersuchungen über das Verhältnifs der Constitution der Salze zu der Löslichkeit derselben, Betrachtungen über das relative Gewicht, das Volum und die Löslichkeit der Salzatome mitgetheilt. Durch Vergleichung der spec. Volume findet er, dafs in einer Gruppe ähnlicher Körper mit dem wachsenden Aequivalentgewicht auch das spec. Volum zunehme; wenn ein Alkalimetall, ein Metall einer alkalischen Erde oder ein schweres Metall sich mit einem negativeren Atome oder Atomcomplexe verbinde, so sei die Gesammtcontrac-

(1) Jahresbericht des Gymnasium Andreanum, Hildesheim 1855; Pogg. Ann. XCV, 441. 562. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 87.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gewicht und Krystallform.

tion, welche beide zusammentretende Theile erleiden, im ersten Falle gröfser als im zweiten, im zweiten gröfser als im dritten. Bezüglich der Einzelnheiten und des Zusammenhangs, welchen Kremers zwischen dem spec. Volum und der Löslichkeit vermuthet, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

T. S. Hunt (1) hat, um einfachere Beziehungen zwischen den spec. Volumen von Körpern mit gleicher Krystallform zu erhalten, die Ansichten weiter entwickelt, welche wir schon in einem früheren Berichte (2) besprachen, nämlich die Formeln solcher Körper so anzunehmen, dafs ihre spec. Volume genau gleich werden. Wenn man dem Alaun die Formel Al_2O_3, $3\,SO_3 + KO, SO_3 + 24\,HO$ gebe, sei dem Chlornatrium die Formel $Na_{10}Cl_{10}$ und dem Chlorkalium die Formel K_7Cl_7 beizulegen, sofern die durch diese Formeln ausgedrückten Mengen dieser in demselben System krystallisirenden Verbindungen denselben Raum erfüllen. Die Formel des Zinkspaths sei 40 (ZnO, CO_2) und die des Kalkspaths 30 (CaO, CO_2), aus denselben Gründen. Es ist wohl unnöthig, länger bei diesen Betrachtungen zu verweilen, und auch auf das, was Hunt über das spec. Volum flüssiger Verbindungen mittheilt, ist hier nicht näher einzugehen, da er den seit längerer Zeit erkannten Umstand, bei welchen Temperaturen die spec. Volume von Flüssigkeiten vergleichbar sind, nicht berücksichtigt hat.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

H. Kopp (3) hat, im Anschlufs an seine im vorhergehenden Jahresbericht (4) besprochenen Untersuchungen, und mit Benutzung der von ihm neuerdings bezüglich des spec. Gewichts, der Ausdehnung durch die Wärme und des Siedepuncts mehrerer Flüssigkeiten erhaltenen Resultate (5), weitere Mittheilungen über die Regelmäfsigkeiten

(1) Compt. rend. XLI, 77; Instit. 1855, 246. — (2) Jahresber. f. 1853, 10. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 153. 303; Anzeige der Resultate: Ann. Ch. Pharm. XCV, 121; Pharm. Centr. 1855, 769; Compt. rend. XLI, 186; Sill. Am. J. [2] XX, 407. — (4) Jahresber. f. 1854, 21. — (5) Vgl. diesen Jahresbericht S. 33 ff.

Specifische

	Substanz	Formel	Atom-Gew.	b	bei d. Siedep. beobachtet
I	Benzol	$C_{12}H_6$	78		,0-76,1 bei 36°
	Cymol	$C_{20}H_{14}$	134		,1-140,5 „ 120
	Naphtalin	$C_{20}H_8$	128		75,7 „ 41
	Aldehyd	$C_4H_4O_2$	44		,5-121,5 „ 91
	Valeraldehyd	$C_{10}H_{10}O_2$	86		,6-100,7 „ 114
	Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	106		43,9 „ —8
	Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	148		,8-149,5 „ 160
	Butyl	$C_{16}H_{18}$	114		,2-62,4 „ 47
	Aceton	$C_6H_6O_2$	58		79,9 „ 37
II	Wasser	H_2O_2	18		15,4 „ 123
	Holzgeist	$C_2H_4O_2$	32		,8-86,4 „ 85
	Weingeist	$C_4H_6O_2$	46		,4-107,2 „ 115
	Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	88		,7-121,4 „ 137
	Phenol	$C_{12}H_6O_2$	94		43,0 „ 154
	Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$	108		,5-133,7 „ 128
	Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	46		64,5 „ 30,5
	Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60		,8-85,7 „ 62
	Propionsäure	$C_6H_6O_4$	74		,3-107,0 „ 78
	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88		,2-74,5 „ 11
	Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	102		,9-89,9 „ 64
	Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	122		,6-109,7 „ 75
	Aether	$C_8H_{10}O_2$	74		,4-137,0 „ 102
	Wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	102		,4-108,9 „ 96
	Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	60		,4-75,2 „ 55
	Essigs. Methyl	$C_6H_6O_4$	74		,2-137,8 „ 198
	Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	74		,0-28,7 „ 63
	Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	88		58,2 „ 13
	Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	102		78,4 „ 41
	Propions. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	102		49,2 „ 119
	Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116		,5-99,9 „ 130
	Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116		
	Essigs. Butyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116		,4-68,3 „ 43
	Ameisens. Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116		,9-86,4 „ 71
	Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130		,5-158,8 „ 147
	Essigs. Amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130		45,7 „ 140
	Valerians. Amyl	$C_{20}H_{20}O_4$	172		93,9 „ 78
	Benzoës. Methyl	$C_{16}H_8O_4$	136		108,6 „ 175
	Benzoës. Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	150		91,6 „ 59
	Benzoës. Amyl	$C_{24}H_{16}O_4$	192		108,2 „ 153
	Zimmts. Aethyl	$C_{22}H_{12}O_4$	176		94,8 „ 138
III	Saures salicyls. Methyl	$C_{16}H_8O_6$	152		100,7 „ 223
	Kohlens. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_6$	118		16,8 „ 275
	Oxals. Methyl	$C_8H_6O_8$	118		65,7 „ 115
	Oxals. Aethyl	$C_{12}H_{10}O_8$	146		63,0 „ 136
	Bernsteins. Aethyl	$C_{16}H_{14}O_8$	174		

gemacht, welche hinsichtlich der specifischen Volume flüssiger Verbindungen stattfinden. Wie er schon früher zeigte, sind die spec. Volume der Flüssigkeiten für Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe, z. B. für die Siedepuncte, vergleichbar; er hat — für die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen seine eigenen, für die Schwefel, Chlor, Brom und Jod enthaltenden Verbindungen die von ihm und von Pierre bezüglich der Ausdehnung erhaltenen Resultate zu Grunde legend — aus den verschiedenen zuverlässiger erscheinenden Beobachtungen des spec. Gewichts für viele Verbindungen abgeleitet, welches ihre spec. Volume bei den Siedepuncten sind, d. h. welche relative Räume die durch ihre Atomgewichte ausgedrückten Mengen im flüssigen Zustand bei den Siedepuncten erfüllen. Die anliegende Tabelle *A* enthält die auf diese Art aus den Beobachtungen sich für die Siedepuncte ergebenden spec. Volume als *beobachtete*, im Vergleich mit den aus den unten anzugebenden Annahmen für die spec. Volume der Elemente sich ableitenden als *berechneten*.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

Kopp findet bei einer grofsen Zahl von Vergleichungen ähnlicher flüssiger Verbindungen bestätigt, dafs die Differenzen der spec. Volume den Differenzen der chemischen Formeln proportionirt sind, und dafs namentlich die spec. Volume je zweier in ihren Formeln um x . C_2H_2 verschiedenen Flüssigkeiten nahezu um x . 22 verschieden sind. — Er findet bestätigt, dafs isomere Flüssigkeiten gleich grofse spec. Volume haben, macht aber darauf aufmerksam, dafs diese Regelmäfsigkeit, wie auch die folgenden, nur für Verbindungen, welche demselben chemischen Typus angehören, bewiesen ist, und sich nach dem unten weiter Mitgetheilten auch nur für solche Verbindungen erwarten läfst. — Er bringt eine gröfsere Zahl von Beweisen dafür bei, dafs sich äquivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff ersetzen können, ohne dafs das spec. Volum der Verbindung dadurch erheblich geändert wird. Aber

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

während sich früher bei einer verhältnifsmäfsig kleinen Zahl von Vergleichungspuncten herauszustellen schien, die Raumerfüllung bleibe hierbei ganz unverändert, glaubt er jetzt aus der Vergleichung einer gröfseren Zahl von Flüssigkeiten schliefsen zu müssen, das Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff bringe allerdings eine, wenn auch nur kleine, Vergröfserung in der Raumerfüllung hervor. — Die Betrachtung der spec. Volume ähnlicher Verbindungen, deren eine im Vergleich zu der anderen eben so viele Aeq. Kohlenstoff mehr enthält, als Aeq. Wasserstoff weniger, zeigt endlich, dafs hierbei Gleichheit der Raumerfüllung besteht, d. h. dafs Kohlenstoff den Wasserstoff in, demselben Typus angehörigen, flüssigen Verbindungen ohne Aenderung des Volums vertreten kann. Dieses ist z. B. der Fall bei benzoës. Methyl $C_{16}H_8O_4$ und valerians. Methyl $C_{12}H_{12}O_4$, und den entsprechenden benzoës. und valerians. Verbindungen im Allgemeinen; bei Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$ und Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$, bei Phenol $C_{12}H_6O_2$ und Aether $C_8H_{10}O_2$, bei Cymol $C_{20}H_{14}$ und Butyl $C_{16}H_{18}$ u. a.

Es zeigte sich das schon früher (1) gefundene Resultat bestätigt, dafs eine ganz allgemeine Ableitung des spec. Volums einer flüssigen Verbindung nur aus der empirischen Formel nicht möglich ist, wenn man nicht die aus den Beobachtungen folgenden spec. Volume in einer unzulässigen Weise als ungenau betrachten will. Kopp macht darauf aufmerksam, dafs bei dem hierdurch als nothwendig erscheinenden Zurückgehen auf Hypothesen bezüglich der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen nur Resultate erhalten werden können, welche ganz die Unsicherheit der gewählten Grundlage theilen, und dafs die im Folgenden angegebenen Ansichten auf weiter Nichts Anspruch machen können, als möglichst einfache und den Beobachtungsresultaten befriedigend entsprechende allge-

(1) Jahresber. f. 1854, 28 f.

meinere Ausdrücke für die spec. Volume flüssiger Verbindungen zu sein. Er findet es hierfür noch als zweckentsprechend, Gerhardt's Ansichten (1) über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen zu Grunde zu legen und bezüglich der spec. Volume, welche den einzelnen Elementen beizulegen sind, den schon früher (2) eingeschlagenen Weg beizubehalten; aber die Zahlenwerthe für diese spec. Volume bestimmt er, gestützt auf die oben angegebenen Resultate bezüglich der Raumerfüllung bei Vertretung des Wasserstoffs durch Sauerstoff und des Wasserstoffs durch Kohlenstoff, für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff jetzt etwas anders als früher.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

Hinsichtlich der Verbindungen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, ergab sich Folgendes. Die spec. Volume der Verbindungen, welche sich von Wasserstoff $\frac{H}{H}$ als Typus ableiten (solche sind unter I in der Tabelle zusammengestellt), berechnen sich in grofser Uebereinstimmung mit den aus den Beobachtungen folgenden Werthen, wenn man das spec. Volum von C = 5,5, das von H gleichfalls = 5,5 und das von O = 6,1 setzt. — Die spec. Volume der flüssigen Verbindungen, welche sich von Wasser $\frac{H}{H}O_2$ als Typus ableiten, ergeben sich befriedigend, wenn man für den Wasserstoff oder die an seiner Stelle in Radicalen befindlichen Elemente die eben gemachten Annahmen beibehält, für den Sauerstoff an der Stelle, wo er im Wasser steht, aber das spec. Volum von O = 3,9 setzt. Es wird hier also angenommen, 2 Aeq. Sauerstoff in einem Radical haben das spec. Volum 2 . 6,1 = 12,2; 2 Aeq. Sauerstoff aufserhalb des Radicals, an der Stelle wo sie im Wasser stehen, das specifische Volum 2 . 3,9 = 7,8. (Von $\frac{H}{H}O_2$ als Typus sich ableitende und 2 Aeq.

(1) Jahresber. f. 1852, 431 f. — (2) Jahresber. f. 1854, 24 f.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

Sauerstoff aufserhalb eines Radicals enthaltende Verbindungen sind unter II in der Tabelle zusammengestellt.) — Für die Verbindungen, welche sich auf mehrere Aeq. Wasser als Typus beziehen, z. B. die Verbindungen mehrbasischer Säuren, gelten ganz dieselben Annahmen. (Die unter III zusammengestellten Verbindungen enthalten, von 2 Aeq. Wasser als Typus sich ableitend, 4 Aeq. Sauerstoff aufserhalb eines Radicals.)

Der Schwefel tritt in seinen Verbindungen in verschiedener Weise auf, bald (*1*) den Sauerstoff in dem Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}O_2$ ersetzend (wie im Mercaptan, Schwefeläthyl u. a.), bald (*2*) den Kohlenstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (wie in der schwefligen Säure im Vergleich zu der Kohlensäure), bald (*3*) den Sauerstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (so ein Theil des Schwefels im Schwefelkohlenstoff, wenn dieser mit der Kohlensäure verglichen wird). In dem ersten und in dem zweiten Fall ergiebt sich das spec. Volum der dahin gehörigen Schwefelverbindungen (und zwar gehören unter diese beiden Fälle alle in der Tabelle genannten Schwefelverbindungen, mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs) befriedigend übereinstimmend mit den Beobachtungen, wenn man das spec. Volum von S = 11,3 setzt und für die anderen Elemente die oben angegebenen Annahmen ungeändert fortbestehen läfst; für den dritten Fall scheint das spec. Volum von S gröfser (= 14,3) zu sein.

Die spec. Volume der Chlorverbindungen ergeben sich mit den aus den Beobachtungen folgenden gut übereinstimmend, wenn man zu den oben gemachten Annahmen von C = 5,5, von H = 5,5 und von O = 6,1 (alle in der Tabelle aufgezählten Chlorverbindungen enthalten nämlich, wenn sauerstoffhaltig, den Sauerstoff innerhalb eines Radicals) noch die Annahme des spec. Volums von Cl = 22,8 treten läfst. Für die Brom- und die Jodverbindungen berechnen sich die spec. Volume in befriedigender Uebereinstimmung mit den beobachteten, wenn man das spec.

Volum von Br = 27,8 und das von J = 37,5 setzt. Das dem Brom in seinen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben beizulegende spec. Volum ist dasselbe, welches ihm im isolirten Zustand bei seinem Siedepunct zukommt. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

Bezüglich der spec. Volume der unorganischen Chlor- und Bromverbindungen hebt Kopp hervor, dafs PCl_3, $SiCl_3$ u. $AsCl_3$ nahezu gleiches spec. Volum haben, und dafs dasselbe bei PBr_3 u. $SiBr_3$ und bei $SnCl_2$ u. $TiCl_2$ statthat, wonach man schliefsen könne, dafs Phosphor, Silicium und Arsen in ihren flüssigen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben gleiches spec. Volum haben, und dafs auch dem Zinn und dem Titan dasselbe spec. Volum zuzuschreiben sei. Er zeigt weiter, dafs auch bei entsprechenden unorganischen Brom- und Chlorverbindungen dem Gehalt an x Br in einer Verbindung an der Stelle von x Cl in einer anderen ein Gröfsersein des spec. Volums der ersteren um x . 5 entspricht, wie dieses auch bei organischen Verbindungen der Fall ist (nach den spec. Volumen, welche die Beobachtungen für Verbindungen der letzteren Art ergeben hatten, war das spec. Volum von Br = 27,8, das von Cl = 22,8 angenommen worden; 27,8 — 22,8 = 5).

Kopp bespricht ausführlicher, dafs diese Annahmen für die spec. Volume der einzelnen Elemente und die darauf gegründeten allgemeineren Ausdrücke für die spec. Volume der flüssigen Verbindungen noch unsicher sind, und diese Ausdrücke gewissermafsen nur brauchbare Interpolationsformeln für die Darstellung der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem spec. Volum oder für die Berechnung der spec. Volume der Verbindungen darstellen, ohne theoretisch und empirisch streng bewiesene Wahrheiten zu enthalten. Er betrachtet es als möglich, dafs allgemeine Ausdrücke oder Interpolationsformeln von anderer Form mit gleichem Erfolg und defshalb mit gleichem Recht aufgestellt werden können. Er erörtert die von H. Schröder aufgestellte Ansicht, das spec. Volum einer jeden Verbindung $C_aH_bO_c$ sei bei dem Siedepunkt derselben

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

= (a + b + c) × 5,19, und er findet, dafs eine Formel von dieser Form den beobachteten spec. Volumen einzelner Flüssigkeiten zu wenig entspricht, als dafs sie angenommen werden könnte. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs es grofse Gruppen von Verbindungen giebt, deren Glieder gleiches oder annähernd gleiches spec. Volum haben. Wir müssen bezüglich dieser Erörterungen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Wärmelehre.

Gelegentlich eines Berichtes von Powell (1) über den dermaligen Stand der Lehre von der strahlenden Wärme, worin der Natur der Sache nach nur Bekanntes enthalten ist, hat W. Thomson (2) eine Erläuterung über die Frage gegeben, wie sich die Thatsache der Ausdehnung des Wassers bei Abkühlung von 4° auf 0° mit der dynamischen Theorie der Wärme vereinige. Er hält es für denkbar, dafs, während die Molecularvibrationen kleiner werden, gerade darum die Molecüle ihre Polaxen parallel zu richten vermögen, dafs sie aber hierdurch gezwungen sind, in gröfsere Abstände zu rücken.

Bei derselben Gelegenheit macht Stokes (3) auf den Gewinn aufmerksam, welchen die Theorie der Wärme aus dem Studium der Absorption von Wärmestrahlen bestimmter Brechkraft ziehen würde, und derselbe Forscher bemerkt, dafs man, analog den Erscheinungen der Fluorescenz und theilweise auch der Phosphorescenz, wohl finden werde, dafs die Wärmestrahlen bei der Absorption jedesmal in Strahlen von geringerer Brechkraft umgesetzt werden.

Mechanische Theorie der Wärme.

W. Thomson (4) hat eine Fortsetzung der mathematischen Entwicklungen über die mechanische Theorie der

(1) Instit. 1855, 23. — (2) Instit. 1855, 24. — (3) Instit. 1855, 24. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 523, aus Edinb. Phil. Trans. XX, Part III.

Wärme publicirt, über welche in einem früheren Berichte (1) Mittheilungen gemacht wurden. Die Fortsetzung behandelt insbesondere die Ausmittelung des mechanischen Kraftwerthes, welcher einer Flüssigkeit in verschiedenen Zuständen der Temperatur und Dichte zukommt. Im Auszuge würden diese Entwicklungen nicht verständlich sein. — Von demselben Mathematiker (2) sind ferner allgemeinere Betrachtungen über die Quelle der von der Sonne ausströmenden mechanischen Kraft erschienen.

Mechanische Theorie der Wärme.

Joule (3) hat, mit Rücksicht auf eine im vorjährigen Berichte (4) erwähnte Publication von Person über das mechanische Aequivalent der Wärme, eine kurze Geschichtserzählung seiner Bemühungen zur Bestimmung dieser Gröfse gegeben. — Zu der im vorjährigen Berichte (5) nach ihren Hauptresultaten angeführten gemeinschaftlichen Arbeit von Joule und W. Thomson liegt nun das Beobachtungsmaterial vor (6).

Puschl (7) hat einen Gegenstand, welcher für die mathematische Theorie der Wärme- und Lichterscheinungen von gröfster Wichtigkeit ist, die gegenseitige Einwirkung der Bewegung des Aethers und der materiellen Molecüle, in umfassenderer Weise behandelt, als es in einer früheren, in diesen Berichten (8) erwähnten Arbeit geschehen war. In jener älteren Arbeit hatte er deducirt, dafs aus der Wellenbewegung des zwischen zwei materiellen Molecülen gelagerten Aethers ein Bestreben der Annäherung dieser Molecüle, gerade wie durch eine anziehende Kraft erzeugt, hervorgehen müsse. Nunmehr untersucht der genannte Forscher die transversale Bewegung des Molecüls und die Modificationen dieses Bewegungszustandes

Einwirkung der Licht- u. Wärmewellen auf die Massetheilchen.

(1) Jahresber. f. 1851, 33. — (2) Compt. rend. XL, 1197; Instit. 1855, 202. — (3) Compt. rend. XL, 310; Instit. 1855, 53. — (4) Jahresber. f. 1854, 46. — (5) Jahresber. f. 1854, 48. — (6) Pogg. Ann. XCVII, 576 (1856), aus Phil. Trans. 1853, Part III, 357. — (7) Wien. Acad. Ber. XV, 279. — (8) Jahresber. f. 1852, 80.

Einwirkung der Licht- und Wärmewellen auf die Massetheilchen.

durch Uebertragung der Bewegung auf den Aether, oder umgekehrt der Transversalschwingungen des Aethers auf das materielle Molecül. Das letztere nimmt so lange mehr lebendige Kraft auf, als es an den Aether zurückgiebt, als seine Geschwindigkeit nicht einen gewissen Grenzwerth, welchen Puschl mathematisch entwickelt, erreicht hat. Hierin liegt die Ursache der *Absorption*. Es ergeben sich ferner die Sätze: 1. Verschiedene Massen, oder auch gleiche Massen, die aber verschiedene Schwingungsgeschwindigkeit haben, werden von dem nämlichen Strahle ungleich stark afficirt. 2. Strahlen von verschiedener Brechbarkeit (ungleicher Schwingungsperiode) sind bei einerlei Intensität nicht in gleichem Grade geeignet, eine bestimmte Masse zu afficiren. 3. Unter Strahlen von allen Graden der Brechbarkeit absorbirt eine Masse diejenigen am Stärksten, in deren Periode sie vermöge der sie beherrschenden Kräfte zu schwingen geneigt ist. 4. Da die Masse der Aethertheilchen sehr gering ist im Verhältnifs zu derjenigen des materiellen Molecüls, so wird bei Uebertragung der Schwingungsbewegung eine lange Zeit erforderlich sein, bis das letztere seine gröfste Schwingungsgeschwindigkeit, oder, was dasselbe ist, seine gröfste Wärmemenge angenommen hat. 5. Wenn zwei eine bewegliche Masse gleichzeitig treffende Strahlen interferiren, so ist die der Masse eingeprägte Bewegung und folglich die Quantität der absorbirten lebendigen Kraft von dem Gangunterschiede der Strahlen abhängig. Die absorbirte Menge wird daher in gewissen Fällen als eine Function der Wellenlänge erscheinen. 6. Im Allgemeinen werden wegen der gröfseren Schwingungsdauer der materiellen Molecüle Strahlen um so weniger absorbirt werden, je brechbarer sie sind. Doch glaubt Puschl, dafs durch partielle Reflexionen im Innern, je nach dem Molecularabstand, Interferenzen von verschiedenem Betrage entstehen und demgemäfs die Amplitude der interferirenden Strahlen geschwächt werden könne, so dafs in letzter Instanz periodische Maxima und Minima der Absorption dar-

aus hervorgehen. Auf diese Weise erhalte die von Wrede gegebene Theorie der zahlreichen Absorptionsstreifen in gewissen Gasspectren die ihr zur Zeit noch mangelnde physikalische Vollständigkeit; da man seither allerdings jener Theorie den Vorwurf machen konnte, dafs sie in der wirklichen Zerstörung von lebendiger Kraft durch blofse Welleninterferenz eine mechanische Unmöglichkeit einschlofs. Einwirkung der Licht- und Wärmewellen auf die Massetheilchen.

Puschl nimmt an, dafs in jedem bestrahlten Körper eine Uebertragung von lebendiger Kraft vom Aether auf die materiellen Molecüle und von diesen auf den Aether und durch denselben auf die umgebenden Massenmolecüle stattfinde. Soweit eine solche Uebertragung unmittelbar durch den Aether geschieht, liegt die Fortpflanzung durch *Strahlung* vor; insofern aber ein Molecül Bewegung von einem entfernter liegenden indirect, d. h. durch Vermittelung dazwischenliegender Massetheilchen empfängt, ist dadurch die Fortpflanzung durch *Leitung* gegeben.

In dem zweiten Theil seiner Arbeit geht Puschl darauf aus, die anziehenden und abstofsenden Kräfte, welche, wie man annimmt, je nach ihrem gegenseitigen Verhältnisse, die verschiedenen Aggregatzustände der Materie bedingen, aus der Schwingungsbewegung des Aethers zu erklären. Diese letztere nimmt Puschl als etwas Gegebenes; und hierin scheint eine Umkehrung der gewöhnlichen Betrachtungsweise der Bewegungsphänomene zu liegen, bei welchen die Kräfte als Ursache der Bewegung, nicht aber die Bewegung als Ursache der Anziehung oder Abstofsung angesehen werden. Nachdem der genannte Forscher nochmals erörtert, wie durch gegenseitige Bestrahlung zweier Molecüle eine Anziehung zwischen denselben erzeugt werde; dafs ein Molecül im Gleichgewichtszustand verharren müsse, wenn es von allen Seiten gleich stark bestrahlt werde; dafs dagegen eine Störung des Gleichgewichts eintreten müsse, wenn auf einer Seite in den Weg der Strahlung eine absorbirende Substanz trete, so dafs also die Wirkung derselben derjenigen einer abstofsenden Kraft gleichzuachten

Einwirkung der Licht- und Wärmewellen auf die Massetheilchen.

sei; dafs die anziehende wie die abstofsende Kraft Functionen der Moleculardistanz seien, wobei aber die Anziehung rascher als die Abstofsung sich ändere, — geht er zur Anwendung dieser Thesen auf die Erklärung der Aggregatzustände über. Insbesondere weist er durch Betrachtungen, auf welche hier im Einzelnen einzugehen der Raum verbietet, nach, dafs bei den Gasen noch eine sehr beträchtliche Molecularanziehung neben der freilich überwiegenden Abstofsung vorhanden ist. Er findet z. B. bei der Einheit der Spannung :

	Für atmosph. Luft	Für Kohlensäure
Abstofsung	1,705	2,35
Anziehung	0,705	1,35.

Puschl ist der Ansicht, dafs die thermische Anziehung bei der chemischen Verbindung ungleichartiger Gase eine wichtige Rolle spiele, dafs insbesondere die Reduction des Volumens der Kohlensäure nach eingetretener Verbindung der Bestandtheile sich aus jener Anziehung erkläre. Bezüglich der mathematischen Entwickelungen, durch welche die oben mitgetheilten Sätze abgeleitet sind, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Wärme durch Magnetismus erregt.

Foucault (1) beschreibt einen Versuch, welcher nach seiner Ansicht die Erzeugung von Wärme durch Magnetismus darthun soll. Ein bronzener Umdrehungskörper, ein Bestandtheil von Foucault's Gyroscop, welcher in einer Secunde 150- bis 200mal umgedreht werden konnte, rotirte zwischen den Polen eines starken Electromagneten. Während die Temperatur der Umgebung 16° war, stieg diejenige des rotirenden Bronzekörpers successiv auf 20°, 25°, 30° und 34°, wie mittelst eines in der Masse befestigten Thermometers gefunden wurde. Da hier inducirte electrische Ströme in der Bronze entstehen, so ist die Ent-

(1) Compt. rend. XLI, 450; Instit. 1855, 321; Ann. ch. phys. [3] XLV, 316; Arch. ph. nat. XXX, 151; Phil. Mag. [4] X, 457; Pogg. Ann. XCVI, 622.

wickelung der Wärme, wie Poggendorff (1) bemerkt, eine natürliche, längst anerkannte Consequenz, und die Beobachtung Foucault's würde nur dann etwas Neues enthalten, wenn sie die Aequivalenz zwischen der angewendeten mechanischen Kraft und der entwickelten Wärme nachgewiesen hätte.

Wärme durch Rotationsbewegung.

Viard (2) hat beobachtet, dafs, wenn man einen Eisenstab auf einer rotirenden Axe befestigt, sowie es erforderlich ist, um Foucault's Experiment der Beibehaltung der Schwingungsebene anzustellen; wenn man ferner den Stab mit der Hand umbiegt und, während die Axe in Rotation versetzt ist, in dieser Biegung erhält, — an der Stelle der stärksten Biegung eine deutliche Wärmeentwickelung sich kundgiebt. In der Erklärung, welche Viard von diesem Phänomen giebt, herrscht insofern einige Unklarheit, als er dieselbe dauernden Molecularänderungen (bei Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze) zuschreibt, und doch andererseits bemerkt, dafs der Stab am Ende des Experimentes wieder völlig seine anfängliche gerade Richtung, ohne Spuren einer Torsion, angenommen habe.

Ueber Reibung und Reibungswärme.

Hirn (3) hat Versuche über Reibung veröffentlicht, deren Resultate sämmtlichen seither angenommenen Gesetzen der Reibung, wie sie namentlich durch Morin's Arbeiten festgestellt waren, zuwiderlaufen. Die Reibungsgröfse soll nach Hirn weder unabhängig von der Geschwindigkeit, noch unabhängig von der Gröfse der reibenden Fläche, und dabei dem Drucke keineswegs proportional sein. Es ist von Decher (4) mit Recht hervorgehoben und auch nachgewiesen worden, wie geringes Zutrauen Hirn's Versuche verdienen. Dagegen sind die Bemerkungen des genannten Kritikers über das mechanische

(1) Pogg. Ann. XCVI, 624. — (2) Compt. rend. XLI, 1171; Instit. 1855, 450; Arch. ph. nat. XXXI, 162. — (3) Dingl. pol. J. CXXXVI, 405, aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Nr. 128 u. 129; Polytechn. Centralbl. 1855, 577. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVI, 415.

Ueber Reibung und Reibungswärme.

Wärmeäquivalent, dessen theoretische und experimentelle Grundlage er läugnet, sowie namentlich die Ausfälle gegen Kupffer's (1) treffliche Arbeiten über die letztere Materie durchaus unbegründet und beweisen nur völlige Unkenntniſs des Gegenstandes auf Seiten Decher's. Aehnliches läſst sich behaupten von den Ausstellungen, welche Laboulaye (2) an den Arbeiten Joule's, insbesondere dessen Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes mittelst Reibung, gemacht hat. Laboulaye selbst findet das Wärmeäquivalent durch eine fehlerhafte Rechnung = 128 Kilogramm-Meter.

Heizung mit Reibungswärme.

Beaumont und Mayer (3) haben eine Maschine in Vorschlag gebracht, welche die durch mechanische Kraft erzeugte Wärme für die Heizung nutzbar machen soll. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer konischen Metallröhre, in welcher ein hölzerner, mit einem Wulst von Hanf schraubenförmig umwundener Kegel an einer eisernen Axe unter starkem Reibungswiderstand umlaufen kann. Der Metallkegel ist in einen 2 Meter langen und 50 Centimeter weiten, mit Wasser gefüllten Wärmcylinder eingesenkt, so daſs das umgebende Wasser alle durch die Reibung an der Wand des Metallkegels entwickelte Wärme aufnimmt.

Expansionsmaschine.

Von Napier's und Rankine's (4) patentirter Luftexpansionsmaschine, bestimmt, Wärme in mechanische Arbeit umzusetzen, ist eine Beschreibung erschienen, welche jedoch ohne die beigegebene Zeichnung nicht verständlich wiedergegeben werden könnte. Dasselbe gilt von den Ver-

(1) Jahresber. f. 1851, 77; f. 1852, 37. — (2) Instit. 1855, 160. — (3) Compt. rend. XL, 983; Cosmos VI, 590; Dingl. pol. J. CXXXVII, 78; Sill. Am. J. [2] XX, 261. Ein ungünstiger Bericht von Morin über die obige Maschine erschien in Compt. rend. XLII, 719; eine sehr günstige Kritik dagegen von Moigno in Cosmos VII, 203. — (4) Dingl. pol. J. CXXXV, 241, aus Mechanics Magazine, Nr. 1628.

besserungen, welche Newton (1) an den Luftexpansionsmaschinen angebracht hat.

Specifische Wärme.

Untersuchungen von Regnault über die specifische Wärme mehrerer Körper, über welche 1855 nur eine kurze Anzeige (2) bekannt wurde, werden wir im folgenden Jahresbericht besprechen. Auch über eine Untersuchung Bede's, welche namentlich die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur zum Gegenstand hat und über die nur ein kurzer Bericht von Crahay (3) vorliegt, werden wir nach dem Bekanntwerden der ausführlicheren Abhandlung berichten.

Thermometrie.

A. d'Abbadie (4) hat, mit Beziehung auf seine früheren Bemerkungen (5) über die Reduction der englischen Temperaturangaben nach Fahrenheit'schen Graden auf solche nach der hunderttheiligen Scale, mitgetheilt, dafs in England für officielle Vergleichungen von Mafsen und Gewichten jetzt festgesetzt ist, der Punct 212° der Fahrenheit'schen Scale soll entsprechen der Siedetemperatur des Wassers bei dem von Laplace als dem normalen betrachteten Luftdruck, oder bei einem (auf 0° reducirten) Stand des Barometers (in engl. Zollen):

$$29,9218 + 0,0766 \cos 2\varphi + 0,00000179\, h$$

wo φ die geographische Breite des Orts und h seine Höhe über dem Meere in engl. Fufsen bedeutet. D'Abbadie hält es allerdings für nöthig, bei der Graduirung genauer Thermometer den Einflufs der Breite und der Höhe auf die Schwere und damit auf den Barometerstand zu berücksichtigen, und er schlägt vor, für das hunderttheilige Thermometer den Punct 100° entsprechen zu lassen der Temperatur des Dampfs von Wasser, welches siedet bei einem (auf 0° reducirten) Barometerstand (in Millimetern):

$$760 + 1,98 \cos 2\varphi + 0,000288\, H$$

(1) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 6. — (2) Instit. 1855, 369; Arch. ph. nat. XXX, 322. — (3) Instit. 1855, 340; Arch. ph. nat. XXX, 322. — (4) Compt. rend. XL, 847. — (5) Jahresber. f. 1850, 58.

Thermometrie.

wo φ wieder die Breite des Orts und H seine Meereshöhe in Metern bedeutet.

Walferdin (1) schlägt vor, um bei Temperaturangaben negative Zeichen und die daraus möglicherweise entspringenden Irrthümer zu vermeiden, eine neue Scale, die vierhunderttheilige, einzuführen, auf welcher die Temperatur des schmelzenden Quecksilbers (— 40° C.) mit 0°, die des schmelzenden Eises mit 40°, die des bei 760^{mm} Barometerstand siedenden Wassers mit 140° und die des siedenden Quecksilbers (360° C.) mit 400° bezeichnet werden soll. Die einzelnen Grade dieser Scale haben dieselbe Gröfse, wie die Grade der hunderttheiligen Scale, nur um 40 gröfsere Zahlen.

Wenn das Quecksilber in der Röhre eines Thermometers oder einem Theil derselben eine niedrigere Temperatur hat, als das Quecksilber in dem Gefäfs des Thermometers, so ist an der unmittelbaren Ablesung eine Correction anzubringen, damit man die Temperatur der Umgebung des Thermometergefäfses genau erhalte. Eine Tabelle, um die Anbringung dieser Correction zu erleichtern, hat H. Kopp (2) mitgetheilt.

Walferdin (3) machte Mittheilungen über Verbesserungen am Rutherford'schen Minimumthermometer, welches er mit einer Erweiterung am oberen Ende zu versehen und bei — 25 bis — 30° zuzuschmelzen räth, damit hinlänglich viel Luft in ihm erhalten sei, dem Verdampfen des Alkohols und einer Theilung der Flüssigkeitssäule beim Abkühlen entgegen zu wirken; auch soll das Instrument nicht horizontal, sondern unter 15 bis 40° geneigt aufgestellt werden. Derselbe (4) beschrieb ein Maximumthermometer,

(1) Compt. rend. XLI, 122; Instit. 1855, 253. Ueber das Unnöthige und Unzureichende des Vorschlags vgl. Arch. ph. nat. XXX, 66. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 262. — (3) Compt. rend. XL, 899; Instit. 1855, 130; Arch. ph. nat. XXIX, 57. — (4) Compt. rend. XL, 951; Instit. 1855, 138; Arch. ph. nat. XXIX, 57.

in welchem der Quecksilberfaden durch eine kleine Luftblase unterbrochen ist und wo bei horizontaler Lage des Thermometers das Ende des Quecksilberfadens an der der stattgehabten höchsten Temperatur entsprechenden Stelle der Scale stehen bleibt, indem der Quecksilberfaden sich bei Abkühlung des Thermometers da, wo die Luftblase ist, theilt. Die letztere Mittheilung gab Secretan (1) Anlafs, die nach Negretti und Zambra construirten Maximumthermometer zu beschreiben, an welchen die Thermometerröhre an einer Stelle durch einen hineingesteckten kurzen und feinen Glascylinder stark verengt und umgebogen ist, so dafs, bei horizontaler Lage des Instrumentes, nach dem Eintreten des Temperaturmaximums und beginnender Abkühlung der Quecksilberfaden an der verengten Stelle sich theilt, und das Ende des Quecksilberfadens an der Stelle der Scale stehen bleibt, welche der stattgehabten höchsten Temperatur entspricht. Auch Dove (2) hat die von Negretti und Zambra ausgeführte Construction beschrieben und im Vergleich zu der gewöhnlichen Construction der Maximumthermometer vortheilhaft gefunden. Thermometrie.

H. Kopp hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (3), das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunct mehrerer Flüssigkeiten bestimmt. Ausdehnung.

In einer ersten Abhandlung (4) bespricht er zunächst die Untersuchungsmethoden; wir müssen bezüglich dessen, was er hinsichtlich der Temperaturbestimmung im Allgemeinen, des Calibrirens von Röhren zum Zweck der Construction thermometerartiger Apparate, der Bestimmung des spec. Gewichts, der Ausdehnung und des Siedepuncts mittheilt, auf die Abhandlung selbst verweisen, und können hier nur die für die einzelnen Flüssigkeiten erhaltenen spe-

(1) Compt. rend. XL, 1060; Instit. 1855, 165. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 142. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 486.

Ausdehnung. cielleren Resultate aufnehmen. Wir geben in dem Folgenden die spec. Gewichte, wie sie sich für die jedesmalige Versuchstemperatur ergaben, und nach den für die Ausdehnung gefundenen Resultaten auf 0° reducirt, jedesmal auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit bezogen; die Siedepuncte, wie sie für den angegebenen Barometerstand beobachtet wurden, und zwar fast stets, wenn sich die Thermometerkugel im Dampf der siedenden Flüssigkeit befand; und endlich die aus den Ausdehnungsbestimmungen abgeleitete Interpolationsformel, welche (wo Nichts anderes bemerkt ist) das wahre Volum V für die Temperatur t^0 giebt, das bei 0° = 1 gesetzt (jeder Formel sind, wie in den früheren Berichten, in Klammern die Temperaturgrenzen beigefügt, innerhalb welcher die Ausdehnungsversuche angestellt wurden).

Holzgeist $C_2H_4O_2$, nach Wöhler's Verfahren (1) gereinigt. Spec. Gew. 0,7997 bei 16°,4, oder 0,8142 bei 0°. Siedep. 64°,6 bis 65°,2 bei 743,7^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0011342\,t + 0{,}0000018635\,t^2 + 0{,}000000008741\,t^3$ (0° bis 61°,2)

Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$. Spec. Gew. 0,8113 bei 18,°7, oder 0,8248 bei 0°; Siedep. 131°,6 bei 743,0^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0009724\,t - 0{,}00000085651\,t^2 + 0{,}000000020218\,t^3$ (0° bis 128°,7)

Diese Resultate stimmen mit den von Kopp früher (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66) für Holzgeist und Amylalkohol gefundenen sehr nahe überein.

Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$. Spec. Gew. 0,8057 bei 17°,4, oder 0,8224 bei 0°; Siedep. 92°,8 bei 740,1^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0011963\,t + 0{,}0000029750\,t^2 - 0{,}0000000041807\,t^3$ (0° bis 86°,5)

Wasserfreie Essigsäure $C_8H_6O_6$. Spec. Gew. 1,0799 bei 15°,2, oder 1,0969 bei 0°; Siedep. 137°,8 bei 757,4^{mm}.

$V = 1 + 0{,}00105307\,t + 0{,}0000018389\,t^2 + 0{,}0000000079165\,t^3$ (12°,6 bis 94,°1)

Essigs. Amyl $C_{14}H_{14}O_4$. Spec. Gew. 0,8692 bei 15°,1, oder 0,8837 bei 0°; Siedep. 137°,3 bis 137°,9 bei 744,8^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0011501\,t - 0{,}00000009046\,t^2 + 0{,}000000013015\,t^3$ (0° bis 123°,7)

(1) Jahresber. f. 1852, 559.

Valerians. Amyl $C_{20}H_{20}O_4$. Spec. Gew. 0,8645 bei 17°,7, oder 0,8793 bei 0°; Siedep. 187°,8 bis 188°,3 bei 730,0^{mm}. Ausdehnung.

$V = 1 + 0,0010317\,t + 0,0000000882 54\,t^2 + 0,0000000076898\,t^3$ (7°,9 bis 157°,0)

Oxals. Aethyl $C_{12}H_{10}O_8$. Spec. Gew. 1,0815 bei 18°,2, oder 1,1016 bei 0°; Siedep. 184°,8 bei 724,9^{mm}.

$V = 1 + 0,0010688\,t + 0,0000008417\,t^2 + 0,0000000047255\,t^3$ (8°,6 bis 152°,6)

Salicyls. Methyl $C_{16}H_8O_6$. Spec. Gew. 1,1819 bei 16°,0, oder 1,1969 bei 0°; Siedep. 223°,0 bei 742,3^{mm}.

$V = 1 + 0,0008486\,t + 0,00000040082\,t^2 + 0,0000000025505\,t^3$ (8°,5 bis 168°,2)

Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$. Schmelzp. 121°,4; spec. Gew. der flüssigen Säure 1,0838 bei 121°,4, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 249°,2 bei 740^{mm}. Das Volum bei d^0 über dem Schmelzpunct, das bei letzterer Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0008087\,d + 0,0000012459\,d^2 \text{ (132°,8 bis 208°,8)}$$

Benzoës. Methyl $C_{16}H_8O_4$. Spec. Gew. 1,0876 bei 16°,3, oder 1,1026 bei 0°; Siedep. 199°,2 bei 746,4^{mm}.

$V = 1 + 0,0008939\,t + 0,0000008529\,t^2 + 0,0000000025936\,t^3$ (0° bis 143°,3)

Benzoës. Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$. Spec. Gew. 1,0556 bei 10°,5, oder 1,0657 bei 0°; Siedep. 212°,9 bei 745,5^{mm}.

$V = 1 + 0,00098094\,t - 0,000000063429\,t^2 + 0,0000000049928\,t^3$ (0° bis 197°,7)

Benzoës. Amyl $C_{24}H_{16}O_4$. Spec. Gew. 0,9925 bei 14°,4, oder 1,0039 bei 0°; Siedep. 260°,7 bei 745,6^{mm}.

$V = 1 + 0,00082495\,t + 0,00000073035\,t^2 + 0,0000000012833\,t^3$ (6°,8 bis 163°,8)

Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$. Spec. Gew. 1,0507 bei 15°,4, oder 1,0628 bei 0°; Siedep. 206°,5 bei 751,4^{mm}.

$V = 1 + 0,0007873\,t + 0,00000051299\,t^2 + 0,0000000027250\,t^3$ (0° bis 174°,8)

Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$. Spec. Gew. 1,0499 bei 14°,6, oder 1,0636 bei 0°; Siedep. 179°,1 bei 751,3^{mm}.

$V = 1 + 0,0009402\,t - 0,00000082045\,t^2 + 0,000000008060\,t^3$ (0° bis 152°,2)

Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$. Spec. Gew. 0,9727 bei 13°,4, oder 0,9832 bei 0°; Siedep. 236°,6 bei 748,0^{mm}.

$V = 1 + 0,0008415\,t + 0,0000022220\,t^2 + 0,0000000034843\,t^3$ (0° bis 167°,7)

Cymol $C_{20}H_{14}$. Spec. Gew. = 0,8678 bei 12°,6, oder 0,8778 bei 0°; Siedep. 177°,5 bei 743,7^{mm}.

$V = 1 + 0,0009406\,t + 0,00000038085\,t^2 + 0,0000000048667\,t^3$ (0° bis 152°,2)

Ausdehnung. In einer zweiten Abhandlung (1) hat Kopp Untersuchungen über folgende Flüssigkeiten mitgetheilt :

Propionsäure $C_6H_6O_4$. Spec. Gew. 0,9911 bei 25°,2, oder 1,0161 bei 0°; Siedep. 141°,6 bei 754,6^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0011008\,t + 0{,}00000021816\,t^2 + 0{,}0000000069796\,t^3$ (15°,8 bis 120°,4)

Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$. Spec. Gew. 0,9378 bei 19°,6, oder 0,9555 bei 0°; Siedep. 175°,8 bei 746,5^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0010476\,t - 0{,}00000024001\,t^2 + 0{,}0000000082466\,t^3$ (16°,5 bis 161°,1)

Phenol $C_{12}H_6O_2$. Spec. Gewicht 1,0597 bei 32°,9, oder 1,0808 bei 0° unter der Voraussetzung, daſs es so weit, ohne zu erstarren, abgekühlt werden könne; Siedep. 187°,6 bis 188°,1 bei 746,7^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0006744\,t + 0{,}0000017210\,t^2 - 0{,}00000000050408\,t^3$ (32°,9 bis 168°,5)

Butters. Methyl $C_{10}H_{10}O_4$. Kopp fand, mit seinen früheren Resultaten (2) nahezu übereinstimmend, den Siedepunct 97°,9 bei 742,0^{mm} und das spec. Gew. 0,8793 bei 30°,3, oder (nach der früheren Bestimmung der Ausdehnung berechnet) 0,9091 bei 0°.

Propions. Aethyl $C_{10}H_{10}O_4$. Spec. Gew. 0,8949 bei 26°,3 oder 0,9231 bei 0°; Siedep. 95°,9 bis 98°,0.

$V = 1 + 0{,}0012860\,t + 0{,}00000051886\,t^2 + 0{,}000000017305\,t^3$ (21°,8 bis 81°,3)

Zimmts. Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$. Spec. Gew. 1,0498 bei 20°,2, oder 1,0656 bei 0°; Siedep. 266°,6.

$V = 1 + 0{,}0008109\,t + 0{,}00000064016\,t^2 + 0{,}0000000014876\,t^3$ (12°,4 bis 196°,7)

Oxals. Methyl $C_8H_6O_8$. Schmelzp. 50°; spec. Gew. der geschmolzenen Substanz = 1,1566 bei 50°, gegen das des Wassers von 0° als Einheit. Das Volum der Flüssigkeit bei d^0 über dem Schmelzpunct, das bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}001079\,d + 0{,}0000015554\,d^2$ (57°,4 bis 106°,4)

Kohlens. Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$. Spec. Gew. 0,9780 bei 20°, oder 0,9998 bei 0°; Siedep. 125°,8 bei 749,8^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0011711\,t + 0{,}00000052596\,t^2 + 0{,}0000000098521\,t^3$ (10°,8 bis 106°,1)

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 307; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 771. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 67.

Bernsteins. Aethyl $C_{16}H_{14}O_8$. Spec. Gew. 1,0475 bei 25°,5, oder 1,0718 bei 0°; Siedep. 217°,3 bei 748,2^mm. Ausdehnung.

$V = 1 + 0{,}0010088\,t + 0{,}00000083282\,t^2 + 0{,}0000000051701\,t^3$ (17°,4 bis 174°,2)

Naphtalin $C_{20}H_8$. Schmelzp. 79°,2; spec. Gew. des flüssigen Naphtalins 0,9774 bei 79°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 216°,4 bis 216°,8 bei 747,6^mm. Das Volum der Flüssigkeit bei d^0 über dem Schmelzpunct, das bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000747\,d + 0{,}0000018095\,d^2$ (85°,1 bis 152°,6)

Butyl $C_{16}H_{18}$. Spec. Gew. 0,7001 bei 16°,4, oder 0,7135 bei 0°; Siedep. 108°,5 bei 747,5^mm.

$V = 1 + 0{,}0012125\,t + 0{,}0000027930\,t^2 + 0{,}000000016297\,t^3$ (10°,8 bis 87°,7)

Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$. Spec. Gew. 0,8625 bei 25°,1, oder (nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung, Jahresber. f. 1851, 51) 0,8859 bei 0°; Siedep. 100°,9 bei 745,6^mm.

Chlorbutylen $C_8H_8Cl_2$. Spec. Gew. 1,0751 bei 20°,7, oder 1,0953 bei 0°; Siedep. 122°,3 bei 745,9^mm.

$V = 1 + 0{,}0009294\,t + 0{,}0000031408\,t^2 - 0{,}0000000049210\,t^3$ (18°,2 bis 106°,4)

Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$. Spec. Gew. 1,1072 bei 16°,0, oder 1,1305 bei 0°; Siedep. 55° bis 56°.

$V = 1 + 0{,}0013154\,t + 0{,}0000038706\,t^2$ (16°,0 bis 46°,7)

Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$. Spec. Gew. 1,2142 bei 19°,0, oder 1,2324 bei 0°; Siedep. 198°,0 bis 198°,3 bei 749,4^mm.

$V = 1 + 0{,}00085893\,t + 0{,}00000044219\,t^2 + 0{,}0000000027139\,t^3$ (11°,8 bis 146°,0)

Chloral $C_4HCl_3O_2$. Spec. Gew. 1,4903 bei 22°,2, oder 1,5183 bei 0°; Siedep. 99°,1 bei 745,9^mm.

$V = 1 + 0{,}0009545\,t - 0{,}0000022189\,t^2 + 0{,}000000056392\,t^3$ (18°,2 bis 90°,0)

Jodamyl $C_{10}H_{11}J$. Spec. Gew. 1,4387 bei 22°,3, oder 1,4676 bei 0°; Siedep. 147°,2 bis 147°,7 bei 740,2^mm.

$V = 1 + 0{,}0009656\,t + 0{,}0000012814\,t^2 + 0{,}0000000024111\,t^3$ (11°,8 bis 130°,8)

Amyl-Mercaptan $C_{10}H_{12}S_2$. Spec. Gew. 0,8405 bei 16°,9, oder 0,8548 bei 0°; Siedep. 119°,8 bei 750,7^mm.

$V = 1 + 0{,}0010325\,t + 0{,}0000017259\,t^2 + 0{,}0000000015318\,t^3$ (10°,1 bis 109°,0)

Chlorantimon $SbCl_3$. Schmelzp. 73°,2; spec. Gew. der Flüssigkeit 2,676 bei 73°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 223° bei 747,7^mm. Das Volum der

Ausdehnung. Flüssigkeit bei d^0 über dem Schmelzpunct, das bei dieser Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}0008054\, d + 0{,}000001033\, d^2 \quad (86^\circ{,}0 \text{ bis } 156^\circ{,}7)$$

Bromantimon $SbBr_3$. Schmelzp. 90°; spec. Gew. der Flüssigkeit 3,641 bei 90°, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 275°,4. Das Volum der Flüssigkeit bei d^0 über dem Schmelzpunct, das bei dieser Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}000576\, d + 0{,}0000013465\, d^2 \quad (110^\circ{,}1 \text{ bis } 216^\circ{,}5)$$

Chlorschwefel S_2Cl. Spec. Gew. 1,6802 bei 16°,7, oder 1,7055 bei 0°; Siedep. 144°.

$$V = 1 + 0{,}0009591\, t - 0{,}000000088185\, t^2 + 0{,}0000000073186\, t^3 \quad (11^\circ{,}8 \text{ bis } 111^\circ{,}0)$$

Die Tabelle *B* giebt die Volume dieser verschiedenen Flüssigkeiten von 10 zu 10°, das Volum bei 0° oder (bei den erst über 0° schmelzenden Substanzen) bei dem Schmelzpunct = 10000 gesetzt.

Kopp hat ferner (1) die Ausdehnung folgender Flüssigkeiten untersucht :

Wässerige Schwefelsäure von 1,755 spec. Gew. bei 0° :

$$V = 1 + 0{,}0006260\, t - 0{,}00000048836\, t^2 + 0{,}0000000027949\, t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 151^\circ{,}6)$$

Das Volum bei 1° = 10000 gesetzt, ist es bei :

10°	10062	50°	10304	90°	10544	130°	10793
20	10123	60	10364	100	10605	140	10857
30	10184	70	10424	110	10667	150	10923
40	10244	80	10484	120	10729	160	10991

Olivenöl, der flüssige Theil, welcher nach mehrtägigem Stehen des Oels bei etwa 8° von dem ausgeschiedenen festen Fett abfiltrirt war; spec. Gew. 0,9185 bei 8°.

$$V = 1 + 0{,}000798\, t - 0{,}0000007726\, t^2 + 0{,}000000008274\, t^3 \quad (9^\circ{,}9 \text{ bis } 105^\circ{,}6)$$

Das Volum bei 0° = 10000 gesetzt, ist es bei :

10°	10079	40°	10312	70°	10549	100°	10808
20	10157	50	10390	80	10631	110	10894
30	10235	60	10469	90	10716	120	10989

Terpentinöl, gewöhnliches, nicht weiter gereinigtes, von 0,884 spec. Gew. bei 0°.

$$V = 1 + 0{,}0009003\, t + 0{,}0000019595\, t^2 - 0{,}0000000044998\, t^3 \quad (-9^\circ{,}3 \text{ bis } 105^\circ{,}6)$$

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 157.

Tabelle B (zu S. 38 gehörig).

Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten.

	…yl …$_{18}$	…ol …$_{14}$	…alin …H_8	…ehyd …O_2	…delöl …O_2	…nol …O_2	Aethyl …O_4	Amyl …O_4	Amyl …O_4	Methyl …O_4	Aethyl …O_4	Amyl …O_4	Aethyl …O_4	Methyl …O_6	Aethyl …O_6	…ethyl …B_8	…ethyl …O_6	Aethyl …O_8
70	10891	10708	10554	10585	10805	10749	(Das Volum bei …° = 121°,4,	10830	10788	10758	—	10632	10744	10813	(D. Sch.	D. Sch.	10694	70
80	—	10827	10647	10677	10980	10865		10964	10920	10911	—	10729	10864	10944	10055		10802	80
90	—	10953	10742	10771	11059	10984		11108	11054	11091	—	10829	10987	11080	10188	10000	10918	90
100	—	11088	10841	10866	11192	11106		11245	11194	11298	—	10930	11112	11220	10228	10059	11028	100
110	—	11235	10943	10964	11329	11233		11391	11336	—	—	11035	11248	11365	10310	10120	11147	110
120	—	11398	11048	11066	11472	11365		11542	11482	—	—	11142	11377	11514	10400	10185	11271	120
130	—	11563	11157	11170	11620	11502	10070	11697	11631	—	—	11252	11516	—	10491	10252	11402	130
140	—	11748	11268	11278	11774	11646	10153	11856	—	—	—	11364	11658	—	10584	10322	11537	140
150	—	—	11382	11389	—	11795	10240	—	—	—	—	11479	11806	—	10680	10394	11677	150
160	—	—	11499	11508	—	11953	10329	—	—	—	—	11598	—	—	10777	10469	—	160
170	—	—	11618	11620	—	12117	10420	—	—	—	—	11721	—	—	10877	10547	—	170
180	—	—	11741	11742	—	12289	10514	—	—	—	—	11847	—	—	10978	10627	—	180
190	—	—	11867	11868	—	—	10610	—	—	—	—	11978	—	—	11082	10711	—	190
200	—	—	11996	11998	—	—	10709	—	—	—	—	12112	—	—	11187	10797	—	200
210	—	—	—	12131	—	—	10810	—	—	—	—	—	—	—	11295	10885	—	210
220	—	—	—	12268	—	—	10918	—	—	—	—	—	—	—	11405	10977	—	220
230	—	—	—	—	—	—	11020	—	—	—	—	—	—	—	11517	11071	—	230
240	—	—	—	—	—	—	11128	—	—	—	—	—	—	—	—	11167	—	240
250	—	—	—	—	—	—	11239	—	—	—	—	—	—	—	—	11267	—	250
260	—	—	—	—	—	—	11353	—	—	—	—	—	—	—	—	11369	—	260
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11478	—	270
280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11580	—	280

Das Volum bei 0° = 10000 gesetzt, ist es bei :

—10°	9912	30°	10287	70°	10711	110°	11168
0	10000	40	10389	80	10823	120	11287
+10	10092	50	10494	90	10936		
20	10188	60	10601	100	11051		

H. Kopp (1) hat noch andere Untersuchungen über die Volumänderung einiger Substanzen beim Erwärmen und namentlich bei dem Schmelzen ausgeführt. Bezüglich der Discussion der Methoden für solche Untersuchungen und namentlich die Bestimmung der Ausdehnung fester Körper, und der Einzelnheiten, was die Construction des von ihm gewählten Apparats, die Anstellung der Versuche und die Berechnung derselben betrifft, müssen wir auch hier auf die Abhandlung selbst verweisen, und theilen nur über das Princip der Volumbestimmungen Folgendes mit. Aus einem kleinen cylinderförmigen Glasgefäſs und einer genau calibrirten Meſsröhre, für welche der Werth jedes Scalentheils in Bruchtheilen eines Cubikcentimeters bekannt war und die mittelst eines mit Oel getränkten Korks auf das cylindrische Gefäſs fest aufgesetzt werden konnte, wurde ein thermometerartiger Apparat construirt. Das cylindrische Glasgefäſs enthielt die zu untersuchende Substanz, welche gewöhnlich in einem zweiten engeren Glascylinder hineingebracht wurde, und eine Flüssigkeit, deren Ausdehnung bekannt war und die den übrigen Raum des cylindrischen Glasgefäſses und einen Theil der Meſsröhre vollständig (ohne daſs noch Luft zurückgeblieben wäre) erfüllte. Für alle in dem Apparat enthaltenen Körper (die zu untersuchende Substanz, den inneren Glascylinder und die Flüssigkeit) war das spec. Gewicht und das absolute Gewicht ermittelt, und es lieſs sich aus diesen Daten für jeden der Körper das Volum berechnen, welches er bei der Ausgangstemperatur der Versuche hatte. In einem Oelbad,

Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 219; Arch. ph. nat. XXVIII, 330; Instit. 1855, 260; Phil. Mag. [4] IX, 477.

Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

welches längere Zeit constante Temperaturen herzustellen gestattete, wurde der thermometerartige Apparat dann auf verschiedene Temperaturen gebracht, und, unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases des Apparats, ermittelt, welche Volume bei diesen Temperaturen durch die bekannten Mengen der im Apparat enthaltenen Körper zusammen erfüllt wurden; es liefs sich berechnen, welche Raumerfüllung dem inneren Glascylinder und der Flüssigkeit bei den verschiedenen Temperaturen zukam, und durch Subtraction dieser Raumerfüllung von der ganzen gefundenen ergab sich das Volum der zu untersuchenden Substanz bei den verschiedenen Temperaturen. Solche Volumbestimmungen wurden unter und über dem Schmelzpunct der zu untersuchenden Substanz ausgeführt, und für die Abhängigkeit des Volums von der Temperatur für den festen und für den flüssigen Zustand Interpolationsformeln abgeleitet, die für den Schmelzpunct selbst das Volum für den festen und für den flüssigen Zustand zu berechnen und damit die Volumänderung im Moment des Schmelzens zu bestimmen gestatteten. — Die spec. Gewichte der untersuchten Substanzen, welche unten angegeben sind, beziehen sich auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit; das spec. Gewicht der in Wasser löslichen Salze wurde durch Abwägungen in Olivenöl, nach Beseitigung der adhärirenden Luft, bestimmt und auf das des Wassers reducirt. Die festen Körper wurden in Stangenform gegossen zu den Versuchen angewendet; war ihr spec. Gewicht ein geringeres als das der sie umgebenden Flüssigkeit, so wurde der sie umschliefsende innere Glascylinder mit seinem verschlossenen Ende nach oben gerichtet in den Apparat gebracht, und die Substanz war dann in ihm, wie in einer Glocke, vor dem Emporsteigen in die Mefsröhre gehindert. — Als Flüssigkeiten wurden angewendet Wasser für Phosphor, Wachs, Stearin und Stearinsäure; Olivenöl für Chlorcalcium, phosphorsaures Natron, unterschwefligsaures Natron und Rose's Metalllegirung; Terpentinöl für Eis; Schwefel-

säure für Schwefel. (Für die Bestimmung der Ausdehnung des Schwefels war ein besonderer Apparat construirt, aus einer Meſsröhre mit angeblasener Glaskugel bestehend, welcher bekannte Mengen Schwefel und Schwefelsäure enthielt.) Die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten war bekannt, die des Wassers durch Kopp's frühere Untersuchungen (1), die der anderen durch die S. 38 angeführten Bestimmungen. — Für jede Substanz (mit Ausnahme des Schwefels) wurden zwei Versuchsreihen, mit Anwendung verschiedener Apparate, ausgeführt; die unten angegebenen Resultate sind die Mittel der so gefundenen, unter einander stets sehr nahe übereinstimmenden Ergebnisse. — Die Zulässigkeit der Untersuchungsmethode und namentlich, daſs die Verbindung der Meſsröhre und des äuſseren Glascylinders mittelst eines mit Oel getränkten Korks keine Fehlerquelle einschlieſst, wurde noch durch besondere Controlversuche dargethan, indem mittelst der zu den Versuchen angewendeten Apparaten die Ausdehnung von Körpern (Wasser, Olivenöl, Zinn) bestimmt wurde, für welche diese Eigenschaft durch andere Untersuchungen genau bekannt war; wir führen hier nur an, daſs, im Mittel mehrerer nahe übereinstimmender Resultate, die cubische Ausdehnung des Zinns (zwischen 9 u. 72°) für 1° = 0,000070 gefunden wurde.

Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

Kopp hebt von allgemeineren Resultaten seiner Untersuchung folgende hervor. Es ist ein verhältniſsmäſsig seltener Fall, daſs ein fester Körper noch in der Nähe seines Schmelzpunctes denselben Ausdehnungscoëfficienten zeigt, wie in gröſserem Abstand von demselben; gewöhnlich wächst der Ausdehnungscoëfficient in der Nähe des Schmelzpunctes rasch. Unter den im Folgenden genannten Substanzen ist es nur der Phosphor und (nach den von andern Forschern früher ausgeführten Bestimmungen) das Eis, bei welchen der Ausdehnungscoëfficient in der Nähe des Schmelzpunctes nicht merklich wächst. — Die Volumvergröſserung, welche

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66.

Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

ein geschmolzener Körper im Vergleich mit der Raumerfüllung desselben Körpers bei niedrigeren Temperaturen zeigt, rührt meistens her von der starken Ausdehnung, welche der Körper schon im festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunctes erleidet, und von der plötzlichen Ausdehnung im Moment des Schmelzens. Bei einigen Körpern ist nur die Eine dieser Ausdehnungen die vorzugsweise in Betracht kommende; so z. B. bei dem Phosphor nur die plötzliche im Moment des Schmelzens, während bei dem Wachs das Volum sich im Moment des Schmelzens nur wenig, aber bei den Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunct sehr stark vergröfsert.

Für die einzelnen Substanzen ergaben sich folgende Resultate (V ist das Volum, das des festen Körpers bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt; $\mathfrak{B}$ ist das Volum des flüssigen Körpers, das bei der Schmelztemperatur = 1 gesetzt; t sind °C. über 0°, δ sind °C. über dem Schmelzpunct; die Ausdehnungscoëfficienten für den flüssigen Zustand gelten nur für Temperaturen, welche etwa 10 bis 20° über dem Schmelzpunct liegen) :

Phosphor (die gelbe Modification; spec. Gew. 1,826 bei 10°) dehnt sich gleichförmig aus bis zum Schmelzpunct (44°), wo sein Volum 1,017 von dem bei 0° ist, und zeigt dann im Moment des Schmelzens eine plötzliche, 3,4 pC. betragende Volumvergröfserung, so dafs das Volum bei 44° dann 1,052 ist. Für ihn ergab sich :

fest: $V = 1 + 0{,}000383\ t$;

flüssig : $V = 1{,}05173 + 0{,}000532\ \delta$, oder $\mathfrak{B} = 1 + 0{,}000506\ \delta$.

Schwefel (es wurde die rhombische Modification untersucht, reine Krystalle natürlich vorkommenden Schwefels, von 2,069 spec. Gew.). Er dehnt sich ungleichförmig aus, in der Nähe des Schmelzpunctes (115°) rasch zunehmend; sein Volum, das bei 0° = 1 gesetzt, ist bei 50° = 1,010, bei 100° = 1,037, bei 115° = 1,096; im Moment des Schmelzens vergröfsert sich das Volum um 5,0 pC. und beträgt dann 1,150. Das Volum des festen Schwefels zwischen 0 und

Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

115° liefs sich nicht durch Eine Interpolationsformel ausdrücken; Kopp giebt die Formeln:

fest : $\begin{cases} V = 1 + 0{,}00010458\, t + 0{,}0000026588\, t^2 - 0{,}000000014678\, t^3 \\ \qquad\qquad (\text{für } t = 0 \text{ bis } 90^\circ); \\ V = 1{,}01737 - 0{,}0008526\, d + 0{,}000080157\, d^2\ (\text{für } d^\circ \text{ über } 78^\circ); \end{cases}$

flüssig : $V = 1{,}1504 + 0{,}000527\, \delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000458\, \delta$.

Wachs (gebleichtes Bienenwachs, von 0,976 spec. Gew. bei 10°) dehnt sich in der Nähe des Schmelzpunctes (64°) sehr rasch zunehmend aus, im Moment des Schmelzens selbst nur wenig, um 0,4 pC.; sein Volum, das bei 0° = 1 gesetzt, ist bei 50° = 1,068, bei 60° = 1,128, bei 64° = 1,161 und wird durch Schmelzen zu 1,166. Die Volumbestimmungen führten zu den Formeln:

fest : $V = 1 + 0{,}001070\, t - 0{,}0000055801\, t^2 + 0{,}0000012237\, t^3$;

flüssig : $V = 1{,}1656 + 0{,}001009\, \delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000866\, \delta$.

Stearinsäure (deren spec. Gew. bei 9 bis 11° dem des Wassers gleich ist) dehnt sich vor dem Schmelzen weniger aus, als Wachs, aber im Moment des Schmelzens (bei 70°) sehr stark, um 11,0 pC.; ihr Volum, das bei 0° = 1 gesetzt, ist bei 50° = 1,038, bei 60° = 1,054, bei 70° = 1,079 und wird durch Schmelzen bei der letzteren Temperatur zu 1,198. Genauer ist:

fest : $V = 1 + 0{,}0013490\, t - 0{,}000034007\, t^2 + 0{,}00000044180\, t^3$;

flüssig : $V = 1{,}1980 + 0{,}001009\, \delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000842\, \delta$.

Unreine (ölsäurehaltige), bei 58° schmelzende Stearinsäure dehnt sich in der Nähe ihres Schmelzpunctes etwas stärker aus, als reine bei denselben Temperaturen.

Stearin (aus Hammeltalg dargestellt). Es bestätigten sich die von Duffy (1) gemachten Angaben, dafs das nach dem Erhitzen bis etwa 12° über den Schmelzpunct erstarrte Stearin (die s. g. erste Modification) bei allmäligem Erwärmen vorübergehend schmilzt und in eine andere (die s. g. zweite) Modification von gröfserem spec. Gewicht übergeht, welche erst bei höherer Temperatur dauernd

(1) Jahresber. f. 1852, 507.

Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

schmilzt. Bei Kopp's Versuchen zeigte das Stearin, in der ersten Modification angewendet (wo es das spec. Gew. 0,987 bei 10° ergab), Ausdehnung bis zu 50°, wo es unter vorübergehender Schmelzung in die zweite Modification überging, bei dieser Temperatur erhebliche Volumverminderung (2¼ p. C. betragend), über derselben wieder, in der zweiten Modification, rasche Zunahme des Volums in der Nähe des Schmelzpunctes (60°), und im Moment des Schmelzens Ausdehnung um 5,0 pC. Stearin vom Schmelzpunct 60° zeigt, das Volum bei 0° = 1 gesetzt, bei 50° in der ersten Modification das Volum 1,031, in die zweite übergegangen 1,008; das Volum vergröſsert sich dann bis zum Schmelzpunct auf 1,076 und wird durch Schmelzen bei der letzteren Temperatur zu 1,129. — Genauer ist für die erste Modification (für $t = 0$ bis 50°):

$V = 1 + 0{,}00030785\,t + 0{,}0000061789\,t^2$ (für 50° also = 1,0308),

für die zweite Modification V bei 50° = 1,0076, bei 54°,1 = 1,0217, bei 57°,5 = 1,0424, bei 60° = 1,0759;

flüssig: $V = 1{,}1293 + 0{,}001038\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000919\,\delta$.

Wasser dehnt sich im Moment des Gefrierens um nahezu 10 pC. des Volums aus. 1,1 Vol. Eis geben 1 Vol. Wasser von 0°, das sich beim Erwärmen bis zu 4° zusammenzieht und hier 0,99988 Vol. erfüllt, bei weiterem Erwärmen aber sich ausdehnt, so daſs sein Volum bei 100° 1,043 beträgt.

Wasserhaltige Salze hingegen dehnen sich im Moment des Schmelzens aus.

Chlorcalcium CaCl + 6 HO (Schmelzp. 29°; spec. Gew. 1,612 bei 10°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren), welches sich von 0 bis 20° im Verhältniſs 1 zu 1,007, bis 29° auf 1,020 ausdehnt, vergröſsert im Moment des Schmelzens sein Volum um 9,6 pC., so daſs dasselbe bei 29° für den flüssigen Zustand 1,118 ist. Genauer sind die Volumänderungen angegeben durch die Formeln:

fest: $V = 1 + 0{,}0006451\,t - 0{,}00005877\,t^2 + 0{,}000001906\,t^3$;

flüssig: $V = 1{,}1184 + 0{,}000490\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000438\,\delta$.

Phosphors. Natron, $2\,NaO, HO, PO_5 + 24\,HO$ (Schmelzp. 35°, spec. Gew. 1,586 bei 8°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren). Es dehnt sich von 0 bis 20° im Verhältnifs 1 zu 1,001, bis 35° auf 1,005 aus, und vergröfsert im Moment des Schmelzens sein Volum um 5,1 pC., so dafs dieses bei 35° für den flüssigen Zustand auf 1,056 wächst. Genauer ist : Schmelzen; Volumänderung bei demselben.

fest : $V = 1 + 0{,}000088089\,t - 0{,}0000047099\,t^2 + 0{,}00000017974\,t^3$;
flüssig : $V = 1{,}0559 + 0{,}000459\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000435\,\delta$.

Unterschwefligs. Natron, $NaO, S_2O_2 + 5\,HO$ (Schmelzp. 45°, spec. Gew. 1,736 bei 10°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren). Es dehnt sich, das Volum bei 0° = 1 gesetzt, im festen Zustand bei 20° auf 1,002, bei 45° auf 1,007 aus, und erleidet im Moment des Schmelzens eine Volumvergröfserung um 5,1 pC., so dafs sein Volum bei 45° in dem flüssigen Zustand 1,058 ist. Die experimentalen Bestimmungen führten zu den Interpolationsformeln:
fest : $V = 1 + 0{,}00013241\,t - 0{,}0000035618\,t^2 + 0{,}000000088615\,t^3$;
flüssig : $V = 1{,}0581 + 0{,}000458\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000428\,\delta$.

Rose's *leichtflüssige Metalllegirung* (aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei bestehend; spec. Gew. 8,906 bei 10°) dehnt sich beim Erwärmen von 0° auf 59° im Verhältnifs von 1 zu 1,0027 aus, zieht sich aber bei weiterem Erwärmen zusammen, so dafs das Volum bei 82° dem bei 0° wieder gleich ist und bei 95° vor dem Schmelzen nur 0,9947 beträgt; sie dehnt sich dann bei dem Schmelzen, zwischen 95 und 98°, um 1,55 pC. aus, so dafs das Volum für letztere Temperatur zu 1,0101 wird. — Die für den festen Zustand beobachteten Volume werden gut wiedergegeben durch die Interpolationsformel :

$$V = 1 + 0{,}000067847\,t - 0{,}0000018158\,t^2 + 0{,}000000055307\,t^3 - 0{,}0000000005256\,t^4;$$

die für den flüssigen Zustand beobachteten (für δ über 98°) durch :

$$V = 1{,}01014 + 0{,}000448\,\delta.$$

Dafs die Rose'sche Metalllegirung bei zunehmender Erwärmung zuerst sich ausdehne, dann aber zusammen-

Schmelzen; Volum-änderung bei demselben.

ziehe, hatte bereits Erman (1) gefunden; doch war dieser Forscher zu dem Schlufs gekommen, die Legirung dehne sich bis zu 44° aus, ziehe sich von 44 bis 69° zusammen und zeige bei höheren Temperaturen wieder Ausdehnung. Nach den Bestimmungen von Kopp zeigt die Legirung von 59° bis zu ihrem Schmelzpunct Zusammenziehung.

Billet (2) erinnert, schon früher ähnliche Untersuchungen ausgeführt zu haben (3), welche ihm für Phosphor und Schwefel Resultate ergaben, die mit den von Kopp gefundenen übereinstimmen. Für das *Jod* geben seine Versuche den mittleren Ausdehnungscoëfficienten für 1° für den festen Zustand = 0,000235, für den flüfsigen Zustand = 0,000856, den Ausdehnungscoëfficient für den Moment des Schmelzens 0,1682. Das spec. Gew. des Jods ist nach ihm für den festen Zustand :

bei	40°,3	60°,0	79°,6	89°,8	107°,0
	= 4,9173	4,886	4,857	4,841	4,825

für den flüssigen Zustand :

bei	107°,0	111°,7	124°,3	133°,5	151°,0	170°,0
=	4,004	3,988	3,944	3,918	3,866	3,796.

Nach Billet zeigen auch Brom, Kalium, Natrium, Blei, Wismuth, Zinn und Quecksilber Ausdehnung bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand.

J. Bouis (4) hat eine Abhandlung über Schmelzen und Erstarren veröffentlicht. Er bespricht das Unsichere, welches darin liegen kann, dafs manchmal die Erstarrungstemperatur einer geschmolzenen Substanz als identisch mit dem Schmelzpunct derselben betrachtet wird, da bekanntlich sich viele Substanzen unter ihren Schmelzpunct, ohne zu erstarren, abkühlen lassen. Desungeachtet glaubt er, die Erstarrungstemperatur (und zwar diejenige, bei welcher das Erstarren beginne; nicht etwa die höhere und mit dem

(1) Pogg. Ann. IX, 557. — (2) Instit. 1855, 292. — (3) Thèse de chimie, soutenue devant la Faculté des sciences de Paris, 1845. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 152.

Schmelzpunct allerdings gewöhnlich identische, welche sich während des Erstarrens einige Zeit constant erhält) als eine schärfer zu bestimmende Eigenschaft der Körper betrachten zu dürfen, wie den Schmelzpunct. Man kann sich somit nicht wundern, dafs die Resultate seiner Versuche, wo die Erstarrungstemperaturen bestimmt wurden, mit Vielem im Widerspruch stehen, was aus Beobachtungen der Schmelzpuncte gefolgert wurde. Bouis konnte z. B. für das Stearin die Existenz der verschiedenen Modificationen, welche Duffy (1) aufgefunden, nicht wahrnehmen. Die Erniedrigungen des Schmelzpuncts bei Mischungen fetter Säuren, welche namentlich Heintz (2) festgestellt hatte, glaubt er auch nicht anerkennen zu dürfen. Es beweist dieses indefs vorzugsweise, was auch schon früher bekannt war, dafs die Bestimmung der Erstarrungstemperatur, namentlich wie sie Bouis ausführt, etwas Unsicheres ist. — Bouis bespricht noch die Volumänderungen, welche bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, namentlich bei fetten Körpern, stattfinden, ohne indessen irgendwie zu bestimmten Resultaten zu gelangen. Schmelzen.

H. Kopp (3) hat für mehrere von ihm schon vor längerer Zeit (4) wahrgenommene Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct bei organischen Verbindungen die Beweise vollständiger zusammengestellt, welche sich namentlich in den letzten Jahren in gröfserer Anzahl ergeben haben. Ausgehend von den bereits früher erkannten Sätzen, dafs *1*) eine im Vergleich zu dem Weingeist $C_4H_6O_2$ x C_2H_2 mehr oder weniger in ihrer Formel enthaltende Alkoholart um x . 19° höher oder niedriger siedet, als der Weingeist (78°), *2*) der Siedepunct einer Säure $C_nH_nO_4$ um 40° höher liegt als der der entsprechenden Alkoholart $C_nH_{n+2}O_2$, und *3*) eine Aetherart $C_nH_nO_4$ um Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct.

(1) Jahresber. f. 1852, 507; vgl. S. 43 f. dieses Jahresberichts. — (2) Jahresber. f. 1854, 458. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 2. 330. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLI, 79. 169; L, 128; LV, 166.

Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct.

82° niedriger siedet als die isomere Säure $C_nH_nO_4$ — berechnet er folgende Siedepunctstabelle für die Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$, die Säuren $C_nH_nO_4$ und die Aether $C_nH_nO_4$:

Alkohole	Theoret. Siedep.	Säuren	Theoret. Siedep.	Aether	Theoret. Siedep.
$C_2H_4O_2$	59°	$C_2H_2O_4$	99°		
$C_4H_6O_2$	78	$C_4H_4O_4$	118	$C_4H_4O_4$	36°
$C_6H_8O_2$	97	$C_6H_6O_4$	137	$C_6H_6O_4$	55
$C_8H_{10}O_2$	116	$C_8H_8O_4$	156	$C_8H_8O_4$	74
$C_{10}H_{12}O_2$	135	$C_{10}H_{10}O_4$	175	$C_{10}H_{10}O_4$	93
$C_{12}H_{14}O_2$	154	$C_{12}H_{12}O_4$	194	$C_{12}H_{12}O_4$	112
$C_{14}H_{16}O_2$	173	$C_{14}H_{14}O_4$	213	$C_{14}H_{14}O_4$	131
$C_{16}H_{18}O_2$	192	$C_{16}H_{16}O_4$	232	$C_{16}H_{16}O_4$	150
$C_{18}H_{20}O_2$	211	$C_{18}H_{18}O_4$	251	$C_{18}H_{18}O_4$	169
$C_{20}H_{22}O_2$	230	$C_{20}H_{20}O_4$	270	$C_{20}H_{20}O_4$	188
$C_{22}H_{24}O_2$	249	$C_{22}H_{22}O_4$	289	$C_{22}H_{22}O_4$	207
$C_{24}H_{26}O_2$	268	$C_{24}H_{24}O_4$	308	$C_{24}H_{24}O_4$	226
$C_{26}H_{28}O_2$	287	$C_{26}H_{26}O_4$	327	$C_{26}H_{26}O_4$	245
$C_{28}H_{30}O_2$	306	$C_{28}H_{28}O_4$	346	$C_{28}H_{28}O_4$	264
$C_{30}H_{32}O_2$	325	$C_{30}H_{30}O_4$	365	$C_{30}H_{30}O_4$	283
$C_{32}H_{34}O_2$	344	$C_{32}H_{32}O_4$	384	$C_{32}H_{32}O_4$	302

Er zeigt durch Vergleichung dieser berechneten Siedepuncte mit einer grofsen Zahl von Beobachtungen, eine wie nahe Uebereinstimmung zwischen den letzteren und den ersteren statt hat.

Die aus der obigen Tabelle hervorgehende Differenz der Siedepuncte zwischen einer Alkoholart und der entsprechenden Säure (40°), einer Säure und ihrer Methylätherart (63°) und einer Säure und ihrer Aethylätherart (44°) findet sich auch noch bei Verbindungen wieder, welche nicht in die obigen Reihen gehören, so z. B. bei der Benzoësäure und ihren Derivaten, bei der Zimmtsäure u. a. — Es ergab sich, dafs jede Alkoholart, jede Säure oder jede Aetherart, welche im Vergleich mit einer in der obigen Tabelle enthaltenen x C mehr oder weniger enthält, um x . 14°,5 höher oder niedriger siedet; und dafs jede solche Verbindung, welche im Vergleich mit einer analogen in der obigen Tabelle enthaltenen x H mehr oder weniger enthält, um x . 5° niedriger oder höher siedet. So siedet z. B. das benzoës. Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$ (Siedep. 209°) um 8 . 14,5 = 116° höher als die Aetherart $C_{10}H_{10}O_4$, und

um 8 . 5 = 40° höher als die Aetherart $C_{18}H_{18}O_4$. So siedet das zimmts. Methyl $C_{20}H_{10}O_4$ um 10 . 14,5 = 145° höher als die Aetherart $C_{10}H_{10}O_4$, und um 10 . 5 = 50° höher als die Aetherart $C_{20}H_{20}O_4$. Die Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$ siedet nahezu um 2 . 14,5 = 29° höher als die Säure $C_8H_8O_4$, und um 2 . 5 = 10° höher als die Säure $C_{10}H_{10}O_4$. Das Phenol $C_{12}H_6O_2$ siedet nahezu um 8 . 14,5 = 116° höher als die Alkoholart $C_4H_6O_2$, und um 8 . 5 = 40° höher als die Alkoholart $C_{12}H_{14}O_2$. Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct.

Dafür, dafs gleicher Zusammensetzungsdifferenz häufig gleiche Differenz der Siedepuncte entspreche, führt Kopp namentlich noch zahlreiche Beispiele an durch Vergleichung entsprechender Verbindungen der Valeriansäure und der Benzoësäure, und entsprechender Verbindungen des Amyls und des Benzyls. Die benzoës. und Benzyl-Verbindungen enthalten 4 C mehr und 4 H weniger in ihren Formeln, als die entsprechenden valerians. und Amyl-Verbindungen, und in einer grofsen Zahl von Vergleichungen zeigt sich, dafs erstere um nahezu gleichviel, um 78°, höher sieden als letztere.

Kopp weist noch an zahlreichen anderen Gruppen ähnlicher Verbindungen, als den im Vorhergehenden genannten, nach, dafs der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 sehr häufig die Zusammensetzungsdifferenz x . 19° entspricht. Er bespricht dann die Fälle, wo sich diese Beziehung zwischen Zusammensetzungsdifferenz und Siedepunctsdifferenz nicht zeigt. Bei den flüchtigen organischen Basen scheint im Allgemeinen diese Beziehung nicht stattzufinden, wenn man, ohne genauere Rücksicht auf den chemischen Character der einzelnen Basen, die Zusammensetzung und die Siedepuncte derselben vergleicht; nach Kopp tritt indessen doch jene Beziehung in sehr vielen Fällen hervor, wenn man nur Basen von demselben chemischen Character, — z. B. nur Amidbasen unter einander, oder nur Imidbasen, oder nur Nitrylbasen unter einander — vergleicht, und er glaubt, dafs eine genauere Untersuchung der Sie-

Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct.

depuncte der organischen Basen dazu führen werde, dafs man bei diesen Substanzen den Siedepunct als ein Hülfsmittel zur Entscheidung benutzen könne, welcher Klasse von Basen eine Substanz von bestimmter chemischer Zusammensetzung angehöre. Bei einigen andern Klassen chemisch ähnlicher Substanzen entspricht indefs bestimmt der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 eine andere Siedepunctsdifferenz als x . 19°; eine gröfsere z. B. bei den dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen (etwa x . 22°,5), den Alkoholradicalen im freien Zustand (etwa x . 23°), den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale (wo die Siedepunctsdifferenz noch etwas gröfser zu sein scheint); eine kleinere z. B. bei den der wasserfreien Essigsäure homologen wasserfreien Säuren (etwa x . 13°), den Aetherarten der Oxalsäure und der Kohlensäure, und mehreren andern Reihen homologer Verbindungen. Kopp macht darauf aufmerksam, dafs auch bei der Vergleichung derselben Substanzen die Differenz der Siedepuncte eine mit dem Druck, unter welchem das Sieden stattfindet, sich ändernde Gröfse ist, und dafs man für diejenigen analogen Verbindungen, welche für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 unter dem gewöhnlichen Luftdruck nicht die sonst so häufig vorkommende Siedepunctsdifferenz 19° ergeben, wohl erwarten kann, dafs sie dieselbe unter einem anderen Druck allerdings ergeben würden. — Aus zahlreichen Vergleichungen von Siedepuncten, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen, zieht er die Schlufsfolgerungen : 1) bei homologen Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, zeige sich im Allgemeinen die Siedepunctsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional; und 2) die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunctsdifferenz sei in sehr vielen Verbindungsreihen gleich grofs und = 19° zu setzen, bei einigen anderen Reihen aber ergebe sie, wenn alle Siedepuncte für den gewöhnlichen mittleren Luftdruck verglichen werden, sich etwas verschieden, bei einzelnen gröfser, bei andern kleiner.

J. W. Lubbock (1) hat, entnommen aus seinem Werke über die Wärme der Dämpfe, folgende Formel für die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur mitgetheilt: Spannkraft der Dämpfe.

$$\log p = \frac{1}{\beta} \log E + \frac{1}{\beta} \log \left\{ 1 + \frac{F}{\tau} \right\}$$

worin p die Spannkraft, τ die Temperatur, vom absoluten Nullpunct aus gezählt, β, E und F constante, aus den Beobachtungsresultaten abzuleitende Gröfsen bedeuten und wobei noch zu bemerken ist, dafs F der absoluten Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit proportional ist. Mit Zugrundelegung dreier Beobachtungen Regnault's, welche auch Rankine (2) zur Constantenbestimmung seiner Formel benutzte, wird obiger Ausdruck, wenn die Spannung in Millimetern, die Temperaturen in Celsius'schen Graden genommen und der absolute Nullpunct auf — 274° C. festgesetzt wird, für Wasserdämpfe:

$$\log p = 7{,}96295 + 45{,}64125 \log \left\{ 1 - \frac{84{,}58462}{\tau} \right\}$$

Rankine (3) bemerkt bezüglich der von Lubbock angedeuteten Aehnlichkeit obiger Formel mit der in Rankine's mechanischer Wärmetheorie publicirten, welche sich noch etwas besser an Regnault's Beobachtungen anschliefst, dafs die seinige nicht unmittelbar durch theoretische Schlufsfolgerungen gefunden sei, zudem eine unbegrenzte Zahl von Constanten einschliefse, so dafs Lubbock das Verdienst gebühre, zuerst eine Formel mit nur drei Constanten auf theoretischem Wege abgeleitet zu haben. Andere aus der Theorie abgeleitete Formeln für die Spannkraft der Dämpfe, welche, wie die von Holtzmann, nur zwei Glieder einschliefsen, bezeichnet Rankine nur als erste Annäherungen.

Connell (4) beschreibt Verbesserungen, welche er

(1) Phil. Mag. [4] IX, 25. — (2) Edinb. Trans. XX, Part I; vgl. Jahresber. f. 1854, 68. — (3) Phil. Mag. [4] X, 255. 334. — (4) Phil. Mag. [4] X, 293; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 71.

an seinem nach Daniell's Princip eingerichteten Hygrometer angebracht hat und welche dasselbe der vollkommneren Form des nach gleichem Princip construirten Regnault'schen Hygrometers (1) näher bringen.

Neue Form von Dampfmaschinen.

Seguin (2) beschreibt eine neue Form von Dampfmaschinen, deren Betrieb unter fortwährend erneuerter Anwendung eines identischen Dampfquantums geschehen soll. Er glaubt einen höheren Nutzeffect zu erzielen, als bei allen bis jetzt gebräuchlichen Formen von Dampfmaschinen. Wir gehen auf die Beschreibung nicht näher ein, weil die Maschine noch nicht vollendet, viel weniger einer Probe unterworfen worden ist.

Mit Bezug auf Seguin's Publication theilt W. Siemens (3) mit, dafs er schon seit geraumer Zeit mit der Erbauung einer Maschine beschäftigt sei, worin dieselbe Dampfmenge dadurch arbeite, dafs sie abwechselnd in den gesättigten und in den überhitzten Zustand versetzt werde, und dafs er kleinere Maschinen dieser Art schon seit Monaten im Gange habe, welche den bedeutenden Gewinn an öconomischem Effect, der mit diesem System erreicht werden könne, unwiderleglich bewiesen.

Vives (4) hat der französischen Academie den Plan zu einer neuen Dampfmaschine vorgelegt, und die Vorzüge seines Systems vor älteren erörtert.

Wärmeleitung.

Eine Mittheilung Ménabréa's (5) betrifft die analytische Theorie der Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern.

Wärmeleitung in Metallen.

Wiedemann (6) hat, wie es scheint veranlafst durch

(1) Ann. ch. phys. [3] XV, 129. — (2) Compt. rend. XL, 5; Instit. 1855, 20; vergl. J. pr. Chem. LXV, 92, wo Marx aufserdem zur Vergleichung noch eine calorische Maschine von Parkinson und Crofsley beschreibt. — (3) Compt. rend. XL, 309. Eine ausführliche Beschreibung dieser Maschine sammt Abbildung enthält Cosmos VII, 311; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 241. — (4) Compt. rend. XL, 533. — (5) Compt. rend. XL, 1229. — (6) Pogg. Ann. XCV, 337; Phil. Mag. [4] X, 393; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLV, 377; Arch. ph. nat. XXXI, 40.

die in einem früheren Berichte (1) mitgetheilten Resultate einer Untersuchung von Gore über die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle, das Wärmeleitungsvermögen des Zinks untersucht, sowie auch die Frage zu entscheiden versucht, ob beim Uebergang der Wärme von einem Metalle zum andern ein Unterschied dadurch bedingt werde, dafs die Wärme das einemal vom besseren zum schlechteren Leiter, das anderemal in umgekehrtem Sinne sich bewege. Nach Gore sollte das Zink in der Scale der Leiter der Electricität relativ höher stehen, als in der für Wärme, während Wiedemann und Franz (2) in ihrer gemeinschaftlichen Untersuchung über die Wärmeleitung in Metallen gleiche Reihenfolge bezüglich der Leitfähigkeit für Wärme und für Electricität gefunden hatten. Nach derselben Methode der Beobachtung fand nun der erstere der beiden genannten Forscher, dafs, die Leitfähigkeit des Silbers zu 100 angenommen, die des Zinks für Wärme = 19 sei, während sie für Electricität nach Becquerel = 24, also nicht sehr abweichend von jener ist.

Wärmeleitung in Metallen.

Als Wiedemann nach der nämlichen Methode, welche bei Bestimmung der Leitfähigkeit angewendet worden war (nämlich mittelst unmittelbaren Aufsetzens des Thermoelements auf verschiedene Stellen der wärmeleitenden Stäbe), die Frage zu entscheiden suchte, ob die Wärme beim Uebergang vom einem Leiter zum andern einen Widerstand erfahre (3), fand er an Stäben aus Kupfer-Neusilber, Kupfer-Eisen, Silber-Eisen, Kupfer-Kupfer, Messing-Silber, welche an ihren ebenen Querschnitten mit einer dünnen Schichte Loth verbunden waren, in der That einen Widerstand für den Uebergang der Wärme vom besseren zum schlechteren Leiter, während beim Uebergang in gleichartige oder besser leitende Metalle ein solcher nicht vorhanden war. Dieses Resultat erklärt Wiedemann aus einer Störungsursache,

(1) Jahresber. f. 1853, 85. — (2) Jahresber. f. 1853, 86 bis 92. — (3) Jahresber. f. 1853, 85.

Wärmeleitung in Metallen.

welche er in einer zweiten Versuchsreihe vermied. Die Metalle geben nämlich vermöge ihrer verschiedenen spec. Wärme und ihres ungleichen Wärmeleitungsvermögens selbst in gleichen Zeiten ungleiche Wärmemengen an das Thermoelement ab, und ein relativ schlechtleitender Stab von geringerer spec. Wärme giebt sich somit scheinbar als ein weniger erwärmter zu erkennen. Wiedemann nahm daher zur Entscheidung der berührten Frage zu dem Mittel seine Zuflucht, welches er bei der Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit absichtlich umgangen hatte, um den gleichmäfsigen Wärmeabflufs nicht zu stören; er brachte in gleichen Abständen Löcher von $0^{mm},9$ Weite und 8^{mm} Tiefe in den Metallstäben an, füllte sie mit Oel und tauchte das nadelförmige Thermoelement aus Eisen- und Neusilberdraht, welches bis auf die äufserste Spitze in eine von Kühlwasser umgebene Glasröhre eingekittet war, in diese Oelbehälter ein. Indem er auf diese Weise die Verbindungen Kupfer-Wismuth, Zink-Wismuth, Kupfer-Eisen, Zinn-Eisen, Eisen-Eisen, Eisen-Kupfer untersuchte, fand er, dafs der Wärmeabfall vom besseren zum schlechteren Leiter entweder völlig Null, oder so klein war, dafs er die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht überschritt. Ein solcher Wärmeabfall trat aber sehr merklich wieder auf, wenn die verschiedenartigen Metallstäbe an ihren Berührungsflächen entweder nicht gut aufeinander abgeschliffen, oder gar durch eine dünne Schichte Papier getrennt waren.

Leitungsvermögen des Wismuths für Wärme und Electricität.

Matteucci (1) stellte sich Stäbe von Wismuth dar, deren einige die Hauptspaltungsrichtung parallel, die andern rechtwinkelig zur Länge der Stäbe enthielten; die ersteren nennt er, mit Rücksicht auf die Stellung, welche sie zwischen den Magnetpolen annehmen, äquatoriale, die letzteren axiale Stäbe. Mit einem Differenzialgalvanometer fand er, dafs das electrische Leitungsvermögen beider Arten

(1) Cimento I, 26; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 467; Compt. rend. XL, 541; Instit. 1855, 86; Arch. ph. nat. XXVIII, 321.

von Stäben ungleich sei. Bei den axialen verhielt es sich zu dem des Kupfers wie 1 : 57,2; bei den äquatorialen wie 1 : 48,9; das Leitungsvermögen der axialen Stäbe also zu dem der äquatorialen wie 1 : 1,16. (1) Der genannte Forscher überzog sodann die Stäbe mit dünner Wachsschichte, um ihr Wärmeleitungsvermögen zu untersuchen; auch dieses erwies sich bei den äquatorialen Stäben gröfser, als bei den axialen. Durch Zusammendrückung werden in der Masse des Wismuths nach den Erfahrungen Matteucci's ähnliche Unterschiede bezüglich des Leitungsvermögens für Electricität und Wärme hervorgerufen, wie durch die orientirte Krystallisation. Im Sinne der Compression leitet das Metall am Besten (2).

Leitungsvermögen des Wismuths für Wärme und Electricität.

Senarmont hatte bekanntlich gefunden, dafs die Wärme im Kalkspath am leichtesten in der Richtung der Hauptaxe geleitet wird, welche zugleich die Richtung der stärksten magnetischen Induction ist. Um zu finden, ob diese beiden Eigenschaften sich nothwendig begleiten, hat Tyndall (3) den Gyps untersucht. Bei diesem Körper jedoch ist die Richtung der besten Wärmeleitung diejenige der schwächsten magnetischen Induction.

Wärmeleitung in Gyps.

Ueber die Diathermanität einiger Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten sind von R. Franz (4) Versuche angestellt worden. Die Methode bedarf keiner besondern Beschreibung, da sie nichts wesentlich Neues enthielt. Als Wärmequelle diente eine Argand'sche Lampe mit parabolischem Spiegel. Die Gase waren in Röhren von 452mm und 900mm Länge eingefüllt, welche an beiden Enden mit Spiegelplatten geschlossen waren, die gefärbten Flüssigkeiten in cubische Flaschen, deren zwei gegenüberliegende

Wärmestrahlung. Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten.

(1) Nach einer etwas abgeänderten Methode fand Matteucci genau dasselbe Resultat (Cimento I, 187; Compt. rend. XL, 913; Instit. 1855, 153; Arch. ph. nat. XXIX, 145). — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 104. — (3) Instit. 1855, 383. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 337; im Ausz. Arch. ph. nat. [4] XXIX, 244; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 111.

Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten.

Durchbohrungen gleichfalls mit Spiegelplatten von 63mm innerem Abstand geschlossen waren. Bezüglich der bei den Versuchen zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln verweisen wir auf die Abhandlung. Die für die verschiedenen Gase erhaltenen Mittelzahlen der durchgehenden Wärmemengen waren folgende :

Luftverdünnter Raum . . .	100,0
Wasserstoffgas	97,4
Atmosphärische Luft . . .	97,0
Chlor	91,7
Salpetrige Säure	89,5
Bromdämpfe	80,1

Versuche mit Joddämpfen gaben wenigstens entschieden das Resultat, dafs dieselben weit weniger diatherman sind, als die übrigen untersuchten Gase und Dämpfe.

Folgendes sind die Ergebnisse, welche mit gefärbten Flüssigkeiten und Salzlösungen erhalten wurden :

Farblos	a)	Destillirtes Wasser	100,00
	b)	Chlornatriumlösung	111,00
Orangeroth	c)	Lösung von saurem chroms. Kali . .	96,20
	d)	300 Grm. Wasser mit 3 Tropfen Rhodankaliumlösung und 3 Tropfen Eisenchloridlösung	91,32
	e)	300 Grm. Wasser mit je 5 Tropfen beider Lösungen	88,13
Gelb	f)	Lösung von chroms. Kali	88,13
Roth	g)	300 Grm. Wasser mit je 10 Tropfen der beiden obigen Lösungen	80,08
	h)	300 Grm. Wasser mit je 20 Tropfen beider Lösungen	78,58
Blau	i)	300 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Kupfervitriollösung	77,14
Grün	k)	Lösung von oxals. Chromoxydkali . .	73,22
Blau	l)	Mischung von Wasser mit 1 pC. Indigolösung	72,84
	m)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Indigolösung	53,86
Grün	n)	300 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Chlorkupferlösung	51,39
	o)	300 Grm. Wasser mit 20 Tropfen Schwefelkupferlösung in Eiweifs	38,74
	p)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Eisenvitriollösung	31,34
	q)	300 Grm. Wasser mit 30 Tropfen Schwefelkupferlösung in Eiweifs	17,45

	r)	300 Grm. Wasser mit 30 Tropfen Chlorkupferlösung	17,45	Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten.
Grün	s)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Eisenvitriollösung	8,56	
Blau	t)	300 Grm. Wasser mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und 2 Tropfen Kaliumeisencyanidlösung	6,06	
Grün	u)	Lösung von Eisenvitriol (concentrirt bei 12° C.)	4,55	
Blau	v)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Kupfervitriollösung	4,22	
	w)	Lösung von Kupfervitriol (concentrirt bei 12° C.)	0,00	
Grün	x)	Dunkelgrüne Mischung von Wasser mit Schwefelkupferlösung in Eiweifs	0,00	

Im Allgemeinen macht sich ein Zusammenhang zwischen der Farbe und Diathermanität insofern bemerkbar, als die Flüssigkeiten, welche das Roth des Spectrums durchlassen, am meisten diatherman erscheinen, und dafs sie diese Eigenschaft um so weniger besitzen, je mehr sich die durchgelassenen Spectralfarben vom Roth entfernen. Die Lichtabsorption durch einige der oben angeführten Flüssigkeiten hatte schon J. Müller (1) untersucht; Franz fand dessen Angaben bestätigt und untersuchte nach der nämlichen Methode die übrigen Flüssigkeiten. Wir setzen die Resultate mit Beziehung auf die oben den Lösungen beigesetzten Buchstaben hierher. Wo die Farben einfach genannt sind, sind es die von der Flüssigkeit absorbirten.

c) Violett, Indigo, Blau, fast alles Grün.
d) Violett, Indigo, Blau, das meiste Grün.
e) Violett, Indigo, Blau, Grün.
f) Violett, Indigo, Blau, Grün.
g) Violett, Indigo, Blau, Grün, das meiste Gelb.
h) alle Farben aufser Roth.
k) alle Farben aufser Blau und Roth.
l) und m) alle Farben aufser Blau nebst dessen angrenzenden Farbenübergängen und einem Stück des Roth.
r) die äufserste Grenze des Roth.
t) Roth und die Grenze des Orange.
u) zeigt das Spectrum unverändert, nur um Weniges schwächer als reines Wasser.
v) äufserstes Roth.
w) Roth, Orange, Gelb bis zur Grenze des Grün.

(1) Pogg. Ann. LXXII, 76.

Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten.

Die Diathermanität von *Tinctura chamomillae*, welche aus dem Lichtspectrum Blau, Indigo und Violett und einen Strich des Rothen absorbirt, konnte nur mit der des Alkohols (Franz wandte Weingeist von 70 pC. nach Tralles an) verglichen werden. Es ergaben sich folgende Ablenkungen :

	Wasser		Alkohol		Tinctura chamomillae
	100	:	129,7	:	112,4
oder	77,08	:	100	:	86,58

wonach die Diathermanität des Wassers zu derjenigen des Weingeistes von 70 pC. sich verhält wie 14,3 : 11. Melloni fand für absoluten Alkohol das Verhältnifs 15 : 11.

Beobachtung der Lufttemperatur.

Von Renou (1) und Viard (2) sind Vorschläge gemacht worden, welche auf eine genauere Beobachtung der Lufttemperatur abzielen, als diese, den beiden genannten Physikern zufolge, an Thermometern der gewöhnlichen Einrichtung und Aufstellung möglich ist. Beide Vorschläge haben das miteinander gemein, dafs die Thermometer mit mehrfacher Hülle umgeben werden sollen, um sie vor jeder localen Wärmeeinwirkung zu schützen, und dafs ein constanter Luftstrom so durch die Hüllen geleitet werden soll, dafs er das Gefäfs des Thermometers umspült. Renou leitet diesen Strom durch Rotation oder Aspiration, Viard durch den Zug einer Lampe ein. Letzterer hat durch zahlreiche Controlversuche die Zuverlässigkeit seiner Vorrichtung dargethan.

Temperatur des Bodens mit oder ohne Schneedecke.

Rozet (3) hat vergleichende Beobachtungen über die Temperatur der Luft und des Bodens mit oder ohne Schneedecke angestellt. Die folgende Tabelle enthält die gleichzeitigen Angaben eines Thermometers, welches unter der Schneedecke angebracht war, eines zweiten, welches

(1) Compt. rend. XL, 1083; Instit. 1855, 166; Arch. ph. nat. XXIX, 337. — (2) Compt. rend. XL, 1110 u. 1265; Instit. 1855, 176 u. 213; Arch. ph. nat. XXIX, 340. — (3) Compt. rend. XL, 298; Instit. 1855, 55.

in eine kleine Vertiefung des Bodens gelegt war, nachdem man diesen von Schnee entblöfst hatte, und eines dritten in freier Luft : Temperatur des Bodens mit oder ohne Schneedecke.

der Luft	Temperatur des Bodens unter dem Schnee	des entblöfsten Bodens
— 1°,0	— 0°,0	— 0°,0
— 2 ,0	— 0 ,5	— 1 ,5
— 3 ,0	— 0 ,5	— 1 ,5
— 4 ,0	— 1 ,0	— 2 ,0
— 4 ,5	— 1 ,5	— 2 ,5
— 6 ,0	— 2 ,5	— 2 ,5
— 6 ,5	— 2 ,0	— 3 ,0

Der freie Boden war um 1° kälter als der schneebedeckte. Dafs die Temperatur unter der Schneehülle gleichzeitig mit derjenigen der Luft, wenn auch in viel geringerem Grade sank, beweist das Leitungsvermögen der Schneedecke für die Wärme. — Beobachtungen bezüglich derselben Frage sind von Legrand (1) zu Montpellier angestellt worden.

Maschke (2) hat Beobachtungen über Grundeisbildung an der Nogat und der Oder angestellt, welche zu beweisen scheinen, dafs jener Vorgang einer Reifbildung unter Wasser zu vergleichen ist, da sich herausstellte, dafs die Grundeisbildung in Wasser von 0° nur dann in beträchtlicher Stärke eintrat, wenn bei heiterem Himmel die über dem Wasser befindliche Luft mehrere Grade unter den Gefrierpunct erkaltet war, so dafs ein Wärmeverlust durch Strahlung die am Grunde des Wassers befindlichen Gegenstände zur Eisbildung geeignet machen konnte. Gegen die Gay-Lussac'sche Theorie, wonach das Grundeis ursprünglich an der Oberfläche gebildet und nur durch die Strömung auf den Boden hinabgerissen würde, sprach der Umstand, dafs vor der Grundeisbildung niemals Eistheilchen im Wasser wahrgenommen wurden, sondern diese aus der Loslösung Bildung des Grundeises.

(1) Instit. 1855, 159. — (2) Pogg. Ann. XCV, 226.

Bildung des Grundeises.

der vom Grunde aus anwachsenden Eisbündel herstammten. Zur Widerlegung der Horner'schen Theorie, wonach die Gegenstände am Boden, ähnlich wie kantige und spitze Körper in gesättigten Salzlösungen, Ausgangspuncte der Krystallisation bilden sollen, hat Maschke besondere Versuche angestellt, welche zeigten, dafs auch in Wasser von 0° an spitzen Steinen und dergl. keine Eisbildung eintrat, wenn die Bedingungen einer kräftigen Strahlung nicht vorhanden waren. Es scheint hiernach, dafs die Strahlungstheorie, welche nach einer Mittheilung Arago's zuerst von Mac-Keever aufgestellt worden ist, den Vorzug verdiene.

Temperatur der Quellen.

Reslhuber (1) hat vom Herbst 1853 bis 1854 die Temperatur von fünf Quellen zu Kremsmünster gemessen und seine Resultate mit denjenigen verglichen, welche Koller an drei jener Quellen vom Frühjahr 1834 bis 1835 erhalten hatte. Die mittlere Jahrestemperatur der Quellen stellte sich in der ersten Beobachtungsreihe um 0°,71, in der zweiten 1°,71 höher heraus, als diejenige der Luft. Die Aenderungen in den Monatsmitteln sind nur äufserst gering, doch erkennt man deutlich, dafs die Maxima und Minima in den Quellen mindestens einen Monat später eintreten, als in der Luft.

Bewegungslehre. Molecularkräfte.

Saint-Venant (2) hat in einer theoretischen Abhandlung über die Molecularkräfte gezeigt, dafs es unmöglich sein würde, die Erscheinungen der Cohäsion, der Elasticität der Wärme, sowie alle diejenigen, welche auf Schwingungsbewegung beruhen, aus der Annahme von anziehenden Kräften allein, welche zwischen den materiellen und den Aethermolecülen thätig wären, zu erklären, dafs es da-

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 385. — (2) Instit. 1855, 440.

gegen, nach einer schon von Newton angedeuteten Hypothese, wohl gelingen könnte, alle Erscheinungen, auch die der Gravitation und der Anziehung überhaupt, aus der Annahme einer abstofsenden Kraft allein abzuleiten. Die Anziehung würde dann eine Folge des Aetherdruckes sein, indem zwei in gewissem Abstande befindliche ponderable Körper durch ihre Repulsivkraft gegen den Aether diesen in dem zwischen ihnen befindlichen Raume mit der Summe ihrer Wirkung verdünnten, so dafs der Druck dieser höchst elastischen Flüssigkeit auf der ihrer Verbindungsrichtung abgewendeten Seite überwiegen müfste. Um zu zeigen, wie so mächtige Wirkungen, wie man sie der Attractionskraft zuschreibt, allein durch solchen Druck erklärt werden könnten, stellt Saint-Venant eine Rechnung an, woraus, unter der Voraussetzung, dafs das Verhältnifs zwischen dem Elasticitätscoëfficient und dem Druck beim Aether eben so grofs sei, als bei der atmosphärischen Luft, folgt, dafs der Aether, auch wenn er 100000mal dünner wäre, als die Luft, einen 10670000mal gröfseren Druck ausüben müfste. Molecular-kräfte.

Wollte man aber die beiden Kräfte der Anziehung und Abstofsung den Molecülen gleichzeitig beilegen, so zeigt Saint-Venant weiter, dafs, um die Ausdehnung der Körper durch die Wärme (diese als Schwingungsbewegung der Molecüle gedacht) zu erklären, man annehmen müsse, dafs der Ueberschufs der Abstofsung über die Anziehung bei abnehmender Entfernung rascher wachse, als er bei zunehmendem Abstand sich vermindere, was damit zusammenfalle, den zweiten Differenzialcoëfficienten jenes Ueberschusses, genommen nach dem Abstand, positiv anzunehmen. Ueberhaupt habe man zur Erklärung der Wärmeerscheinungen, ähnlich wie z. B. bei der Dispersion des Lichtes, die Gröfsen zweiter Ordnung zu berücksichtigen. Behalte man nur die ersten Differenzialcoëfficienten bei, so könne aus dem Schwingungszustand der Molecüle keine Ausdehnung der Masse gefolgert werden.

Allgemeine Bewegungslehre.

Grunert (1) hat das Princip der virtuellen Geschwindigkeiten und die allgemeinen Bedingungsgleichungen der Ruhe und der Bewegung in einer neuen Darstellungsweise entwickelt.

Rankine (2) hat den folgenden Satz der Statik bewiesen, welchen er das Princip der isorrhopischen Axen nennt : Jedes System von Kräften, welches an einem System fest unter einander verbundener Puncte im Gleichgewicht ist, kann in drei zu einander rechtwinkelige und von einander unabhängig im Gleichgewicht stehende Systeme paralleler, auf die nämlichen Puncte wirkender Kräfte zerlegt werden.

Gleichgewicht und Bewegung starrer Körper. Relative Festigkeit von Stäben.

P. W. Barlow (3) hat Untersuchungen über den Widerstand angestellt, welche Stäbe transversal wirkenden Kräften entgegensetzen. Er ist der Ansicht, dafs der bedeutende Ueberschufs, welchen die aus der relativen Festigkeit durch Rechnung abgeleitete absolute Festigkeit über die experimentell gefundene ergab, aus einem seither unbeachtet gebliebenen, von der gegenseitigen Verschiebung der gebogenen Fasern herrührenden Biegungswiderstand zu erklären sei. Die angewendeten Formeln sind nicht mitgetheilt, so dafs man kein Urtheil darüber gewinnen kann, in welcher Weise Barlow die absolute Festigkeit aus der relativen berechnet. Doch hat sich der genannte Forscher überzeugt, dafs die Biegung der Stäbe genau so erfolgt, wie die Theorie sie voraussetzt, so nämlich, dafs die neutrale Faser genau in die Mitte der Stabdicke fällt und die Ausdehnung und Zusammendrückung der Fasern in gleichem Abstande oberhalb und unterhalb der neutralen von gleichem Betrage ist. Im Uebrigen wurden die Versuche mit Gufseisenstäben gemacht, welche entweder solid, oder zu zwei an den Enden so untereinan-

(1) Grunert's Archiv der Mathematik u. Physik XXX, 406. — (2) Phil. Mag. [4] X, 400. — (3) Phil. Mag. [4] X, 50; Instit. 1855, 419; London R. Soc. Proc. VII, 319.

der verbunden waren, dafs ein Zwischenraum zwischen ihnen blieb. Relative Festigkeit von Stäben.

Stäbe, bei welchen die Summe der Metalldicke die gleiche (etwa 2 Zoll), die ganze Stabdicke (sammt Zwischenraum) aber verschieden war, welche sich also verschieden stark bogen, gaben folgende Resultate :

Resultate :	Ganze Stabdicke	Biegung	Totalwiderstand der äufsersten Faser
1) Solider Stab . .	2'',02	0'',670	41709 Pfund
2) Stab mit Zwischenraum	2 ,51	0 ,510	35386 „
3) Desgl.	3 ,00	0 ,401	31977 „
4) Desgl.	4 ,00	0 ,301	28032 „

Dagegen gaben Stäbe von gleicher Totaldicke (4 Zoll), aber ungleicher Metalldicke, folgende Werthe :

	Metalldicke	Totalwiderstand der äufsersten Faser
5) Stab mit Zwischenraum	3'',01	37408 Pfund
6) Desgl.	1 ,97	28032 „
7) Desgl.	1 ,56	27908 „
8) Desgl.	1 ,48	25271 „

Die absolute Festigkeit des angewendeten Metalls ergab sich durch den Versuch = 18750 Pfunde.

Ueberall ist hier der Widerstand der äufsersten Faser gröfser, als die absolute Festigkeit; er wächst mit der Biegung, wenn auch nicht ganz in gleichem Verhältnisse, sowie er bei gleicher Totaldicke des Stabes auch mit der Metalldicke zunimmt. Barlow nimmt an, dafs der Totalwiderstand bei transversalen Kräften zusammengesetzt ist aus der von der absoluten Festigkeit abhängigen constanten Composante und aus einem veränderlichen Gliede, welches dem Product aus der Biegung und der Metalldicke proportional ist.

Lamarle (1) hat in einer Arbeit, deren analytischer Theil uns nicht vorliegt, gezeigt, dafs man den Widerstand, welchen Stäbe der Biegung entgegensetzen, in gewissen Fällen merklich erhöhen kann, wenn man die Stützen nicht

(1) Instit. 1855, 213. 348.

horizontal, sondern in schiefer Richtung und aufserdem nicht in gleicher Höhe anbringt. Lamarle berechnet die Steigerung des Widerstandes auf das Doppelte des Betrages bei gewöhnlicher Unterstützungsart.

Elasticität u. Festigkeit des Gufseisens.

Collet-Meygret und Desplaces (1) sind durch Zusammenstellung einer grofsen Zahl von Beobachtungen der verschiedensten Experimentatoren zu dem Resultate gelangt, dafs sowohl die Elasticität als die Festigkeit des Gufseisens sich um so kleiner ergeben, je gröfser der Querschnitt des untersuchten Stabes ist. Sie nehmen zur Erklärung dieses Ergebnisses an, dafs die äufsere Schale, bis zu etwa 5 Millimeter Tiefe, gröfsere Elasticität und Festigkeit besitze, als der Kern; aus Versuchen mit Stäben von 10 Millimeter Stärke einerseits und Stäben von sehr grofsem Querschnitt andererseits entnahmen sie folgende Werthe für die mechanischen Qualitäten der Schale und des Kernes gufseiserner Stäbe :

	Festigkeit	Elasticitätscoëfficient
Aeufsere Schale	> 40000000	> 12000000000
Innerer Kern	< 20000000	< 3000000000

Einflufs der Temperatur auf die Festigkeit.

Bresse (2) hat den Einflufs der Temperatur auf den Widerstand eiserner Tragebogen untersucht, indem er dabei von den Voraussetzungen ausging, dafs der Querschnitt des Bogens unverändert bleibe, dafs ebenso die Sehne unveränderlich erhalten werde und die Biegungen der Mittelfaser in ihrer eigenen Ebene stattfinde. Er findet, dafs in diesem Falle der stärkste Druck, welchen die Wärme in dem Bogen erzeugt, an seinem Scheitel eintritt und dafs dieser sich um 0,78 des Betrages erhebt, um welchen sich der Durchmesser des Bogens bei freier Wirkung der Wärme, also bei ungehinderter Bewegung der Stützpuncte, vergröfsern würde.

Seguin (3) hat Messungen über die Abnahme der

(1) Dingl. pol. J. CXXXVII, 411, aus dem Civilingenieur 1855, II, 122. — (2) Instit. 1855, 257. — (3) Compt. rend. XL, 8.

Festigkeit des Eisens, Kupfers und Messings in höherer Temperatur angestellt, indem er Drähte vertical aufhing, mit geschmolzenen Legirungen umgab und unten bis zum Zerreifsen belastete. Er theilt übrigens die Dimensionen seiner Drähte nicht mit; so dafs die folgenden Werthe nur die Bedeutung von Verhältnifszahlen haben : Einflufs der Temperatur auf die Festigkeit.

Temperatur	Eisen	Kupfer	Messing
10°	63	41	51
370	57	15	10
500	37	—	—

Hiernach hätte das Eisen bei 500°, also noch vor beginnendem Rothglühen, nur die Hälfte der Festigkeit, wie bei 10°.

Dufour (1) hat die Festigkeit von Kupfer- und Eisendrähten durch Zerreifsen geprüft, nachdem dieselben eine gewisse Zeitlang als Leiter des von einem Bunsen'schen Elemente ausgehenden Stromes gedient hatten. Die Dicke der Kupferdrähte war $0^{mm},356$, diejenige der Eisendrähte $9^{mm},248$. Die mittlere Dichte der ersteren war 9,64, also beträchtlich gröfser, als die des reinen Kupfers; Dufour glaubt, dafs diefs von einem merklichen Silbergehalte herrührte. Die Resultate der Versuche waren folgende : Festigkeit von Leitungsdrähten.

Substanz	Zeit der Stromleitung	Festigkeit
Kupferdraht	0 Stunden	6,992 Kilogr.
"	0 *) "	6,290 "
"	96 "	5,983 "
"	463 "	5,340 "
Eisendraht	0 "	2,545 "
"	97 "	2,588 "
"	463 "	2,898 "

*) Dieser Draht war neben dem Leitungsdraht 463 Stunden lang ganz denselben Umständen, mit Ausnahme der electrischen Leitung selbst, ausgesetzt.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs die Stromleitung die Festigkeit des Kupferdrahtes vermindert, diejenige des Eisens dagegen erhöht hatte.

(1) Arch. ph. nat. XXVIII, 156.

Biegung von Prismen.

Saint-Venant (1) hat eine Fortsetzung seiner im vorjährigen Berichte (2) erwähnten Untersuchung über die Biegung von Prismen veröffentlicht. Da bekanntlich, wenn die Biegung nicht gerade nach einem Kreisbogen geschieht, die Längsfasern sich gegeneinander verschieben müssen und die ursprünglich ebenen Querschnitte windschiefe Krümmung annehmen, so mufs die Lösung des Problems auf die quantitative Ermittelung dieser Umstände gerichtet sein. Saint-Venant hat einige seither noch nicht gelöste Fälle behandelt, wie z. B. den Fall eines Prisma mit rechteckiger Basis.

Biegungs-Elasticität.

Kupffer (3) hat die Untersuchungen über Biegungselasticität von Metallstäben, über welche schon wiederholt berichtet wurde (4), hauptsächlich zu dem Zwecke fortgesetzt, um zu erfahren, welchen Einflufs die Bearbeitung der Metallstäbe durch Walzen, Hämmern u. a. auf die Elasticität äufsere. Da die Methode des Experimentirens sowie die zur Berechnung des Elasticitätscoëfficienten angewendeten Formeln in einem früheren Berichte (5) ausführlich erörtert wurden, so können wir uns hier auf die Mittheilung der Resultate beschränken. Diese sind zunächst durch die Gröfse δ ausgedrückt, die lineare Verlängerung eines Würfels von 1 russischem Zoll Seite durch Belastung mit einem russischen Pfunde. Es wurde diese Gröfse sowohl durch die Methode der Biegung, als durch diejenige der Transversalschwingungen ausgemittelt. Wenn bei der ersten Bestimmungsweise der Stab nach der Belastung nicht völlig in die anfängliche Ruhelage zurückkehrte, so wurde als Biegung nur der Unterschied zwischen der Richtung unter Einflufs der Belastung und derjenigen nach Wegnahme der Last in die Formel eingeführt; die Biegungen blieben unter diesen Umständen nicht mehr den

(1) Compt. rend. XLI, 148; Instit. 1855, 262. — (2) Jahresber. f. 1854, 82. — (3) Compt. rend. de l'Observ. phys. centr. de Russie, année 1853, 1. — (4) Jahresber. f. 1851, 77; f. 1853, 120. — (5) Jahresber. f. 1853, 120.

Belastungen proportional, sondern nahmen in stärkerem Verhältnifs zu. Namentlich trat diefs Verhalten bei den Stäben von Gufseisen hervor (1). Biegungs-elasticität.

		Methode der Biegung	Methode der Schwingungen
Nr. 1.	Gehämmertes Messing	562686	562083
„ 2.	Gegossenes Messing	70606	719097 bei 48,49 Zoll Länge
			789550 bei 35,548 Zoll Länge
			750211 bei 25,7925

Wie aus den letzteren Zahlen hervorgeht, war der Stab nicht in seiner ganzen Länge homogen.

	Belastung :	
Nr. 3. Gehämmertes Messing	57670 bei 0,25 Pf.	57318
wie Nr. 1, aber doppelte Dicke	57557 „ 0,50 „	

Bei stärkeren Belastungen ging der Stab nicht mehr in die frühere Lage zurück. Es ergab die Methode der Biegung :

	577402 bei 1 Pf.	
	575105 „ 2 „	
	574823 „ 3 „	
Nr. 4. Gegossenes Messing,	782484 „ 1 „	774018
wie Nr. 2, aber doppelte Dicke	783430 „ 2 „	790946
		797368
	Mittel	784122
Nr. 5. Englisches hartgewalztes Messing	593412 bei 1 Pf.	588655
	593412 „ 2 „	
	592654 „ 3 „	
„ 6. Wie Nr. 5, aber halbe Dicke	548574 „ 0,25 „	553820
	544371 „ 0,50 „	564861
		568941
		545609
„ 7. Gegossenes Messing .	623721 „ 1 „	62095
	625840 „ 2 „	62357
		62541

(1) Den folgenden Zahlen ist, um δ zu erhalten, 0,0000000 vorzusetzen.

Biegungs-elasticität.

		Methode der Biegung	Belastung	der Schwingungen
Nr. 8.	Wie Nr. 7, aber stark gehämmert . . .	551254	bei 1 Pfund	546431
		551990	» 2 »	
		551306	» 3 »	
		549742	» 5 »	
» 9.	Wie Nr. 7, aber stark gewalzt . . .	572082	» 1 »	574401 bei 47,8 Zoll Länge
		573784	» 2 »	
		572488	» 3 »	567873 bei 25,7 Zoll Länge
		570913	» 5 »	
» 10.	Gufseisen, 1 Linie dick Spec. Gew. = 7,124 .	622724	» 1,000 »	559288
		636762	» 1,125 »	
		653590	» 1,375 »	

Bei Nr. 10 ist unter Belastung die ganze Last, diejenige des Stabes und der Apparattheile mit inbegriffen, verstanden.

Nr. 11.	Gufseisen, 2 Linien dick Spec. Gew. = 7,130 .	58910	bei 1 Pf.	559288
		60165	» 2 »	
		62086	» 3 »	
		63698	» 4 »	

Indem Kupffer die in obigen Versuchen angewendeten Metallstäbe, mit Linsen beschwert, bei verschiedenen Temperaturen als Pendel schwingen liefs, vermochte er, die Ausdehnungscoëfficienten aus der Schwingungsdauer abzuleiten. Es ergaben sich folgende Werthe für die Zunahme der Längeneinheit bei einer Temperaturerhöhung von 1° R.

Messingstab	Nr. 7.	0,000025727
Messingstab	» 8.	0,00002498
Gufseisen	» 11.	0,000018910

Die Stäbe Nr. 7 und Nr. 8 waren aus demselben Gusse, der Ausdehnungscoëfficient war durch das Hämmern folglich vermindert, und zwar nahe in demselben Verhältnisse, als das spec. Gew. erhöht worden war. — Am Schlusse des Berichts veröffentlicht Kupffer eine systematische Uebersicht der Untersuchungen, welche zur vollständigen

Ermittelung der Widerstandskraft aller in Rufsland technisch verwendeten Materialien anzustellen wären. Biegungs-elasticität.

In dem Berichte des folgenden Jahres theilt Kupffer(1) noch einige Resultate über Biegungselasticität mit, welche die aus den obigen Versuchen gezogenen Schlüsse bestätigten, wonach die Elasticitätscoëfficienten durch Hämmern, Walzen etc. der Metalle erhöht werden. Die neuen Versuche geben aufserdem noch Bestätigungen der von Kupffer aufgestellten Relation $L \tan\varphi \frac{2}{3} = d$, worin L der Abstand zwischen dem befestigten Puncte und dem Ende des gebogenen Stabes, φ der Biegungswinkel und d die Depression am freien Ende ist.

Der gröfsere Theil dieser neuen Publication ist jedoch den Torsionsschwingungen gewidmet, im Anschlufs an eine frühere Arbeit, aus welcher in diesen Berichten (2) die Methode des Experimentirens, sowie die zur Berechnung der Versuche dienenden Formeln mitgetheilt wurden. Zur Reduction auf unendlich kleine Schwingungsbogen diente die Formel $t = T (1 - \alpha \sqrt{s})$, worin T die beobachtete, t die reducirte Schwingungsdauer, s die Amplitude und α einen empirisch zu bestimmenden Coëfficienten bedeuten. Dieser letztere wird bei dem nämlichen Metalle (bei verschiedener Dicke der Drähte u. s. w.) nicht immer gleich grofs gefunden und hat bei verschiedenen Metallen noch ungleichere Werthe, z. B. Torsions-elasticität.

bei Eisen	α = 0,000393	bei Messing	α = 0,000284
	0,000494		0,000930
	0,000616		
» Platin	α = 0,0001376 ;	» Silber	α = 0,000365
» Stahl	α = 0,00003736 ;	» Gold	α = 0,000300

Die Erhöhung der Schwingungsdauer bei zunehmender Amplitude der Torsionsschwingungen kann hiernach weder eine Folge des Luftwiderstandes, noch eine Conse-

(1) Compt. rend. de l'Observat. centr. de Russie, année 1854, 1. — (2) Jahresber. f. 1849, 53; f. 1851, 78; f. 1853, 117.

Torsionselasticität.

quenz des allgemeinen Elasticitätsgesetzes sein. Während der Schwingungen ändert sich die Ruhelage fortwährend und zwar immer im Sinne der Schwingungen selbst, so dafs jene mit dem Drahte, nur in viel geringerer Amplitude als dieser, oscillirt. Kupffer schliefst hieraus, dafs die Molecüle der festen Körper keineswegs immer einen proportionalen Widerstand hervorrufen, wenn sie sich von einander entfernen, sondern dafs sie auch ohne jeden Widerstand sich gegeneinander verschieben können, eine Eigenschaft, welche den Molecülen im Innern flüssiger Massen zukommt. Kupffer nennt daher α auch den Flüssigkeitscoëfficienten und glaubt, dafs die Hämmerbarkeit, vielleicht auch die Härte der Metalle damit in Verbindung stehe.

Der Rest der Abhandlung ist Untersuchungen über den Luftwiderstand gewidmet. Da die Amplitude der Torsionsschwingungen sich auch im luftleeren Raume vermindert, so kann jener Widerstand nicht die einzige Ursache der Abnahme sein, jedenfalls aber beschleunigt er dieselbe. Um die Gröfse des Luftwiderstandes auf die am horizontalen Hebel aufgehängten Gewichte auszumitteln, liefs Kupffer genau gleichgrofse Cylinder von leichter Pappe fertigen, welche mit Goldpapier überzogen der Luft eine ähnliche Oberfläche darboten, wie die cylindrischen Gewichte selbst. Aus der Vergleichung der Schwingungsdauer mit und ohne Anwendung der Pappcylinder (deren Trägheitsmoment vorher durch Versuche ermittelt war) schlofs Kupffer, dafs man den Widerstand so ansehen könne, als ob das Trägheitsmoment der bewegten Masse durch Mitnehmen eines gewissen Quantums Luft vergröfsert sei. Es scheint indessen nach den von Kupffer mitgetheilten Resultaten, bei welchen das Trägheitsmoment der so bestimmten Luftmasse bei gröfserer Schwingungsdauer merklich geringer sich berechnete, dafs der Einflufs der Geschwindigkeit auf den Widerstand keineswegs vernachlässigt werden könne. Auch den Widerstand der Luft gegen den horizontalen Hebel mittelte Kupffer auf ex-

perimentellem Wege aus. Nachdem er mit Hülfe der gewonnenen Daten die Schwingungsdauer auf unendlich kleine Bogen und constante Temperatur reducirt und den Einfluſs des Luftwiderstandes in Anschlag gebracht hatte, ergab sich die folgende Relation

Gleichgewicht bei der Torsion.

$$n' = n \left(1 - 3 \frac{\Delta}{l}\right)$$

wo n und n' die Torsionsmomente des Metallfadens mit und ohne Belastung, Δ die Verlängerung des Fadens l unter dem Einfluſs der Belastung bedeuten. Hiernach würden die Aenderungen der Elasticität dreimal so groſs sein, als die Vergröſserungen der Moleculardistanz, oder es würde sich die Elasticität bei starren Körpern umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung, also umgekehrt wie das Volum verhalten, gerade wie bei den Gasen. Indessen hält Kupffer dieses Resultat doch noch für zweifelhaft, weil mit der Verlängerung der Drähte eine Aenderung ihres Durchmessers verbunden sei, welche nicht ohne Einfluſs auf das Torsionsmoment sein könne.

Torsion von Prismen.

Seine Untersuchungen (1) über Torsion der Prismen hat Saint-Venant (2) weiter fortgeführt; insbesondere ist es ihm gelungen, die Probleme zu lösen, welche sich auf die Torsion eines Prisma mit gleichseitig dreieckiger Basis beziehen und auf die Torsion zweier parallelen Prismen, welche so verbunden sind, daſs sie nur gemeinschaftlich gewunden werden können. Es handelt sich bei diesen Problemen um die Form der Querschnitte, die Verschiebung der Längsfasern, ihre Biegungscurve, um das Torsionsmoment und die Bestimmung der gefährlichen Puncte. — Bezüglich des gleichseitig dreieckigen Prisma und für einen Torsionswinkel ϑ (diesen auf die Einheit der Länge und des Halbmessers bezogen) ergab sich die Verschiebung u der Längsfasern für einen Punct der Umfangsseite, dessen

(1) Jahresber. f. 1853, 113. — (2) Instit. 1855, 248.

Torsion von Prismen. Coordinaten y und z sind (diese bezogen auf den Mittelpunct des umschriebenen Kreises vom Halbmesser 2 b) $u = -\vartheta \frac{3 y^2 z - z^3}{6 b}$, das Torsionsmoment gleich $\frac{9}{5} G \vartheta b^4 \sqrt{3}$, also $\frac{3}{5}$ des Products G . ϑ mit dem Trägheitsmoment der dreieckigen Basis um ihren Mittelpunct. Die stärkste Neigung der Fasern gegen die Elemente des gekrümmten Querschnittes findet sich in der Mitte der Dreiecksseiten; sie ist $= \frac{3}{2} b \vartheta$. Dieser Werth multiplicirt mit G darf nicht die Gröfse der Tangentialkraft T überschreiten, welcher man die Oberflächeneinheit der Substanz des Prisma, ohne Gefahr der Ueberwindung der Cohäsion, eben noch aussetzen kann. Man hat daher als Bedingung des Widerstands gegen das Zerbrechen, dafs das Torsionsmoment dén Werth $\frac{6}{5} b^3 T \sqrt{3}$ nicht übertreffe. Nächst der Widerstandsformel für das Prisma mit kreisförmiger Basis ist diejenige für das gleichseitig dreieckige Prisma die einfachste.

Gleichgewicht bei der Torsion. Eine Untersuchung über den Gleichgewichtszustand gewundener Körper gab Wertheim (1) folgende Resultate.

I. Bei einem prismatischen Körper von drei endlichen Dimensionen besteht der Torsionswinkel aus einem temporären und einem bleibenden Antheil. Der erstere wächst in rascherem Verhältnifs, als die Kraft. Bei harten Körpern geht die Zunahme des mittleren Drehungswinkels bis zum Zerbrechen, bei weicheren Körpern bis zum entschiedenen Verbiegen. Derselbe Winkel ist auch nicht der Länge proportional, sondern bei kürzeren Prismen verhältnifsmäfsig gröfser, als bei langen. Jeder homogene Körper erfährt beim Winden eine Volumverringerung, welche der Länge und dem Quadrat des Drehungswinkels proportional ist. Jeder Punct des Körpers beschreibt beim Winden den Bogen einer konischen Schraubenlinie; und da die Länge

(1) Compt. rend. XL, 411; Instit. 1855, 70; Arch. ph. nat. XXVIII, 217. Vgl. auch Jahresber. f. 1847 u. 1848, 125; f. 1849, 55.

des Körpers ungeändert bleibt, mufs derselbe nothwendig eine von der Axe nach Aufsen wachsende Verdichtung erleiden. Hieraus erklärt sich auch, warum der Drehungswinkel den Kräften nicht proportional sein kann. Diese Proportionalität ist gleichsam die Grenze, welcher sich das Verhältnifs der Winkel in dem Mafse nähert, als die Intensität der Kräfte und die zur Torsionsaxe rechtwinkeligen Dimensionen des Körpers abnehmen. Gleichgewicht bei der Torsion.

Bei Körpern mit drei Elasticitätsaxen sind die Aenderungen des Volums sowohl, als der Widerstand gegen die Torsion Functionen, nicht nur der beiden transversalen, sondern auch der mit der Torsionsaxe parallelen Elasticitätsaxen. Das Verhältnifs der Axen kann, wie der Versuch zeigt, ein solches sein, dafs das Volum bei der Torsion vermehrt, anstatt verringert wird. — Obgleich bei den tönenden Drehschwingungen die Bedingungen der Proportionalität zwischen den Kräften und Drehungswinkeln sehr nahe verwirklicht sind, so bemerkt man dennoch ein Höherwerden des Tones beim Abklingen.

Der Bruch, welchen das Winden eines Prisma's endlich erzeugt, beginnt in der Mitte an den von Poncelet so genannten gefährlichen Puncten, d. h. an denjenigen, welche am Weitesten von der Torsionsaxe abstehen. Für harte Körper kann die Kraft, welche das Brechen erzeugt, annähernd berechnet werden; bei den weichen Körpern dagegen machen die bleibenden Formveränderungen, deren Einflufs und Grenzen man nicht kennt, den Eintritt des Zerbrechens ungewifs. Für die Praxis ist es von Interesse, zu wissen, dafs ein Stab, nachdem er eine dauernde Torsion erlitten hat, der drehenden Kraft noch einen gleichen, wenn nicht gröfseren Widerstand entgegensetzt, wie vorher.

Wertheim findet in seinem Versuche über Torsion eine Bestätigung für die Einführung neuer Constanten (1) in die Gleichungen für das Gleichgewicht elastischer Körper.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127.

Gleichgewicht bei der Torsion.

II. Bei homogenen Cylindern mit kreisförmiger Basis ist die Volumverminderung durch die Torsion gleich dem Volum multiplicirt mit den Quadraten des Halbmessers und des Torsionswinkels für die Längeneinheit. — Werden die beiden Grundflächen des Cylinders in unveränderlichem Abstand erhalten, so nimmt derselbe bei der Torsion die Gestalt zweier abgestumpften Kegel an, welche mit ihren kleineren Grundflächen verbunden sind. Nur dann, wenn die Länge wenigstens 100 mal den Durchmesser enthält, kann man die Abweichung von der cylindrischen Form vernachlässigen, und es verhält sich dann die Aenderung des Volums zum Volum selbst, wie der Halbmesser der Grundfläche zum Krümmungshalbmesser der Schraubenlinie, nach welcher sich die Seite des Cylinders krümmt.

Die Bruchfläche von Cylindern aus zerbrechlicher Substanz ist konisch und mit schraubenförmigen Streifen gefurcht. Cauchy's Formel für den Widerstand solcher Prismen entspricht dem Grenzfalle, in welchem wegen überwiegender Länge der Einflufs der Ecken der Prismen verschwindet. Ehe solche Prismen, welche aus faseriger Substanz bestehen und bedeutende Formänderungen vertragen, brechen, spalten sie sich parallel den gewundenen Fasern in Folge gegenseitiger Verschiebung (*glissement*) derselben. Die Prismen brechen weit früher seitlich in Folge dieser Verschiebung, ehe sie durch longitudinale Ausdehnung zerrissen werden.

Das Widerstandsmoment der Drehung eines rechteckigen Prisma's mit drei Elasticitätsaxen kann durch Rechnung noch nicht abgeleitet werden. Wenn man bei Holzprismen nur die mit den Fasern parallele Elasticität der Rechnung zu Grunde legt, findet man einen 6 bis 10 mal zu kleinen Torsionswinkel. Die Einführung der beiden transversalen Elasticitätscoëfficienten liefert ein besseres, aber immer noch sehr ungenaues Resultat; auch der dritte Elasticitätscoëfficient darf nicht vernachlässigt werden.

E. Phillips (1) theilt die Resultate einer mathematischen Untersuchung über die Widerstandsfähigkeit elastischer Balken bei bewegter Traglast mit. Er findet zunächst, dafs in der Praxis die Masse der Balken selbst, obgleich diese durch die bewegte Last in eine oscillatorische Bewegung versetzt werden, zu vernachlässigen sei. Dagegen wird durch den Einflufs der Bewegung der Last die Verlängerung der Fasern, wie sie im äufsersten Falle durch die ruhende und in der Mitte zwischen den Stützpuncten angebrachte Last hervorgebracht würde, um einen Antheil vermehrt, welcher im directen Verhältnifs des Gewichtes der Last, des Quadrates der Geschwindigkeit und des Abstandes der Stützpuncte, sowie im umgekehrten des Elasticitätsmomentes des Balkens steht. Widerstand gegen bewegte Last.

Strehlke (2) hat über die Messung der Knotenlinien auf homogenen quadratischen und kreisförmigen Scheiben eine Abhandlung veröffentlicht, welche namentlich wegen der detaillirten Beschreibung der Methode und Apparate, sowie der angewendeten Interpolationsverfahren studirt zu werden verdient. Wie grofs die Genauigkeit ist, welche die Messungen des genannten Forschers auszeichnet, und wie nahe sich dieselben an die von Kirchhoff entwickelte Theorie der Schwingungen elastischer Scheiben anschliefsen, geht aus folgenden Resultaten hervor, welche die Halbmesser der einen, zwei oder drei concentrischen Knotenlinien einer Kreisscheibe enthalten, wobei der Halbmesser der Scheibe zur Einheit genommen ist: Schwingungen elastischer Scheiben.

	beobachtet	berechnet
Ein Kreis	0,67815	0,68062
Zwei Kreise	0,39133	0,39151
	0,84149	0,84200
Drei Kreise	0,25631	0,25679
	0,59107	0,59147
	0,89360	0,89381

(1) Compt. rend. XL, 957; die ausführl. Abhandlung Ann. min. [5] VII, 467. Ein günstiger, den Gang der Analyse darlegender Bericht über diese Arbeit wurde von Combes erstattet (Compt. rend. XLII, 325; Instit. 1856, 78). — (2) Pogg. Ann. XCV, 577.

Umdrehungs-bewegung.

Somoff (1) gab eine mathematische Lösung des Problems der Umdrehung um einen festen Punct für den Fall, daſs der schwere Körper zwei gleiche Hauptträgheitsmomente hat und der feste Punct auf der Axe liegt, auf welche sich das dritte Hauptträgheitsmoment bezieht. Somoff hat selbst die bereits bekannten ersten Integrale der Differenzialgleichungen der Rotationsbewegung auf geometrischem Wege neu abgeleitet. Er gelangt im Verlaufe seiner Untersuchung unter Anderem zu einem Beweis für den Satz, daſs die Reciprocität des Aufhänge- und Schwingungspunctes für das konische Pendel eben so gilt wie für das ebene, und daſs der Schwingungspunct bei beiden auch in gleicher Weise bestimmt wird.

J. G. Barnard (2) hat einen elementaren Beweis für das Gesetz gegeben, welches die Rotation der Schwingungsebene des Pendels beherrscht (3). Ferner ist von Dagg (4) ein Beweis für das nämliche Gesetz gegeben worden.

Ueber den Einfluſs der Erdbewegung auf ein schwingendes Pendel, sowie über mehrere andere Fragen der Pendelbewegung hat W. Lehmann (5) Abhandlungen veröffentlicht.

Scheffler (6) hat mathematische Entwicklungen über die Bewegungserscheinungen des Kreisels, des rollenden Rades und der aus gezogenen Läufen geworfenen Geschosse mitgetheilt.

Apparate für Rotations-bewegung.

Sire (7) beschreibt einen Apparat, welcher bestimmt ist, sehr augenfällig zu zeigen, daſs mit einander in Verbindung stehende Rotationsaxen sich einander parallel zu richten streben, auch dann, wenn andere Kräfte, wie z. B. die Schwere, mächtig entgegenwirken.

(1) Petersb. Acad. Bull. XIV, 113. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 288. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 92 bis 106, insbesond. S. 95. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 280. — (5) Astronom. Nachrichten Nr. 925, 960 bis 966. 970. 972. 973. 975. — (6) Grunert's Arch. der Math. u. Phys. XXV, 361. — (7) Compt. rend. XL, 1358; XLI, 97; Instit. 1855, 232. 257.

Von einigen Apparaten, welche die mannichfaltigen interessanten Erscheinungen der Umdrehungsbewegung zu zeigen bestimmt sind, wie von dem Rotascop von W. R. Johnson (1) und dem Gyroscop von Foucault (2), sind Beschreibungen sammt Abbildnngen erschienen.

Eckhardt (3) hat eine Revision von Euler's Theorie des Einflusses, welchen Vordertheil und Hintertheil der Schiffe auf den Widerstand des Wassers üben, vorgenommen. Er wurde durch den Umstand hierzu aufgefordert, dafs die Versuche d'Alembert's, Bossut's und Condorcet's mit parallelopipedischen Schiffchen, an welchen entweder nur Vorn, oder Vorn und Hinten dreiseitige Prismen von verschiedenem Winkel angesetzt wurden, mit der Euler'schen Theorie nicht zu stimmen schienen, wenigstens dann nicht, wenn der halbe Winkel der prismatischen Schneide unter 60° herabging. Eckhardt zeigte, dafs es nur einer etwas veränderten Anwendung der Theorie bedurfte, um die Harmonie zwischen dieser und dem Versuch bis zu den kleinsten Werthen jenes Winkels herab in befriedigender Weise herzustellen. Bezeichnet F den Normalstofs des Wassers auf die rechteckige Vorderfläche b . c des Parallelopipedums, also $F = \frac{2\,b\,.\,c\,.\,v^2}{4\,g}$, dagegen φ den schiefen Stofs auf das Vordertheil, φ' die nämliche Gröfse für das Hintertheil, so schliefst man aus dem Theorem von Euler:

Gleichgewicht und Bewegung tropfbar-flüssiger Körper. Widerstand des Wassers gegen Schiffe.

$$F - \varphi = m\,(1 - \sin^2\alpha)\,F; \quad F - \varphi' = m'\,(1 - \sin^2\alpha)\,F$$

woraus folgt:

$$\frac{\varphi}{F} = m \sin^2\alpha + 1 - m; \quad \frac{\varphi'}{F} = m' \sin^2\alpha + 1 - m'$$

m ist eine Constante, welche aus den Beobachtungen bestimmt werden mufs, und für den Widerstand auf das Hintertheil nimmt diese Constante darum einen geänderten

(1) Instit. 1855, 389. — (2) Instit. 1855, 391. — (3) Grunert's Arch. d. Math. u. Phys. XXV, 113.

Widerstand des Wassers gegen Schiffe.

Werth an, weil die relative Geschwindigkeit des dort auftreffenden Wassers eine andere ist. Eckhardt fand aus den Beobachtungen m = 0,6, m' = 0,167, und mit Hülfe derselben Werthe von φ und φ', welche auch bei kleinen Winkeln mit den Beobachtungen gut stimmten, wie u. A. aus folgenden Beispielen erhellt:

α	$\frac{\varphi}{F}$ beobachtet	$\frac{\varphi}{F}$ berechnet	$\frac{\varphi'}{F}$ beobachtet	$\frac{\varphi'}{F}$ berechnet
90°	1,0000	1,0000	—	—
60	0,7779	0,7894	—	—
48	0,6433	0,6460	0,8918	0,9017
24	0,4440	0,4402	0,8544	0,8445
12	0,4061	0,4054	0,8404	0,8348
6	0,4003	0,4001	—	—
0	—	0,4000	—	—

Nachdem auf diese Weise die Zuverlässigkeit der Formeln erwiesen war, berechnete Eckhardt eine vollständige Tafel für die Verminderung des Widerstandes, welche durch prismatische Ansätze am Vordertheil und Hintertheil des parallelopipedischen Schiffes erzeugt wird.

Halber Winkel an der Schneide α	Verminderung am Vordertheil $1 - \frac{\varphi}{F} = D$	Verminderung am Hintertheil $1 - \frac{\varphi'}{F} = D'$
90°	0,0000	0,0000
84	0,0096	0,0028
78	0,0385	0,0107
72	0,0838	0,0238
66	0,1426	0,0396
60	0,2103	0,0584
54	0,2823	0,0783
48	0,3538	0,0983
42	0,4203	0,1162
36	0,4782	0,1328
30	0,5250	0,1458
24	0,5596	0,1554
18	0,5823	0,1618
12	0,5946	0,1652
6	0,5993	0,1665
0	0,6000	0,1667

Dejean (1) hat eine neue Theorie des Ausflusses von Flüssigkeiten gegeben. Da die Voraussetzungen, von welchen der genannte Autor ausging, mit den anerkannten Vorstellungen über die Constitution der Flüssigkeiten nicht harmoniren, die neue Theorie aber nicht mehr leistet, als die seither angenommene, so gehen wir auf die Arbeit hier nicht näher ein. Theorie des Ausflusses von Flüssigkeiten.

Entwicklungen über einen speciellen Fall des Ausflusses von Wasser in verticalem Strahle sind von E. Meifsel (2) gegeben worden.

Beer (3) hat unter Anwendung des Grundsatzes der virtuellen Geschwindigkeiten und des d'Alembert'schen Princips die Gleichungen für das Gleichgewicht und die Bewegung zweier flüssiger Massen aufgestellt, welche mit einander und mit starren umschliefsenden Wänden in Berührung stehen, und von welchen angenommen wurde, dafs jedes flüssige Theilchen der Einwirkung aller Theilchen sowohl derselben als auch der andern Flüssigkeit, ferner der Theilchen, welche die starre Wand bilden und aufserdem noch von äufseren Centralkräften ausgesetzt sei. Wir können zwar, gemäfs dem Plane dieser Berichte, die mathematischen Entwicklungen selbst hier nicht mittheilen, wollen aber, um die Reichhaltigkeit dieser Untersuchung zu zeigen, die hauptsächlichsten speciellen Fälle hervorheben, welche Beer aus den allgemeinsten Formeln durch beschränkende Annahmen ableitet. Ueber die Oberflächen rotirender Flüssigkeiten.

Zuerst läfst der genannte Analytiker die zweite Flüssigkeit und die starren Wände sowie die äufseren Kräfte aus der Betrachtung ausfallen, und untersucht die Rotationsbewegung Einer flüssigen Masse unter dem ausschliefslichen Einflufs gegenseitiger Anziehung ihrer Theilchen.

(1) Compt. rend. XL, 467; Instit. 1855, 80. — (2) Pogg. Ann. XCV, 276. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 1 und 210. Vgl. diesen Bericht S. 1.

Ueber die Oberflächen rotirender Flüssigkeiten.

I. Er zeigt, dafs die Niveaufläche einer solchen Masse ein Ellipsoïd von drei ungleichen Axen sein könne, wie diefs auch schon von Jacobi dargethan und von Mayer und Liouville näher erörtert worden war. Dafs ein abgeplattetes Ellipsoïd, mit den Grenzfiguren der Kugel und der Ebene, eine rotirende Flüssigkeit mit gegeneinander gravitirenden Theilchen begrenzen könne, war längst bekannt.

Läfst man dagegen die inneren Kräfte aufser Acht und nimmt an, die Flüssigkeit rotire allein unter dem Einflusse äufserer paralleler Kräfte (der Schwerkraft), so ergiebt sich als Grenzfläche ein Umdrehungsparaboloïd.

Für eine flüssige Masse, deren Theilchen gegeneinander gravitiren und welche aufserdem um einen sehr entfernten, anziehenden Centralkörper eine Kreisbahn beschreibt, nehmen die Gleichungen der Niveaufläche eine Form an, welcher durch ein Rotationsellipsoïd unter gewissen Bedingungen genügt werden kann. Roche (1) hat über verlängerte Ellipsoïde, welche diesen Bedingungen genügen, früher schon Mittheilung gemacht.

II. In einem zweiten Abschnitte behandelt Beer den Fall, in welchem neben äufseren Kräften nur solche innere Kräfte zwischen den flüssigen Theilchen wirken, welche bei unmefsbar kleiner Entfernung der Centra noch von merklicher Gröfse sind, d. h. sogenannte Molecularkräfte. Es ist ihm dabei gelungen, einen Widerspruch zwischen der Capillartheorie, wie sie Laplace und nach ihm Gaufs einerseits und Poisson andererseits gegeben haben, aufzuklären. Die ersteren Mathematiker nahmen die Capillarflüssigkeit als unzusammendrückbar und bis zur äufsersten Oberfläche von gleicher Dichte an, während Poisson die Behauptung aufstellte, dafs eine solche Annahme jede Capillarwirkung ausschliefsen würde. Dafs beide Theorieen

(1) Jahresber. f. 1849, 69.

dennoch zu den nämlichen Ausdrücken für den Randwinkel und die Form der Flüssigkeitskuppe führten, beruhte, wie Beer zeigt, auf der besondern Art, wie das Princip der virtuellen Geschwindigkeit von den beiden erstgenannten Mathematikern gehandhabt wurde; indem sie nur solche Verschiebungen der Theilchen annahmen, welche gegen die Wirkungssphäre der hauptsächlich anziehend wirkenden Theilchen als verschwindend betrachtet werden können, eine Annahme, welche wohl nicht zulässig ist, wo es sich um Molecularkräfte handelt. Beer ist mit Poisson der Ansicht, die Flüssigkeiten seien in der Theorie der Capillarphänomene als zusammendrückbar anzusehen und ihre Dichte ändere sich in der Nähe der Oberfläche sehr rasch. Er bemerkt, dafs man die Wirkung der oberflächigen Schichte auf die ganze Masse ersetzen könne durch diejenige einer aufserordentlich dünnen gespannten oder comprimirten Membran von constanter Elasticität, eine Anschauung, die ihren Urheber, Th. Young, zur Entdeckung des Gesetzes vom Randwinkel geführt habe und welche bekanntlich auch Mile (1) in seiner physikalischen Theorie der Capillarität adoptirt hat. Bezeichnet man den auf die Flächeneinheit reducirten Zug, welchen ein Normalschnitt der am freien Theil der Oberfläche befindlichen Membran erleidet, durch o, sowie denselben Zug für die an der festen Wand aufliegende Membran mit e, so ergiebt sich für den Randwinkel φ die Gleichung Ueber die Oberflächen rotirender Flüssigkeiten.

$$\cos \varphi = \frac{e}{o}$$

Ferner ist der auf die Flächeneinheit reducirte Druck, welchen ein Punct der Flüssigkeitsoberfläche erleidet, ausgedrückt durch

$$D = 2\,m\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$$

wo m den Zug der Membran, R und R' ihre Hauptkrümmungsradien an der betreffenden Stelle bezeichnen.

(1) Pogg. Ann. XLV, 287. 501.

Ueber die Oberflächen rotirender Flüssigkeiten.

III. Auf die Resultate des dritten Abschnittes können wir noch weniger eingehen, da sich ihre Erörterung vielfach an geometrische Anschauungen anlehnt, welche wir hier nicht wiedergeben können. Sie betreffen die Plateau'schen Versuche über die Gestalten, welche eine in verdünntem Alkohol gerade schwebende, also der Einwirkung der Schwerkraft gleichsam entzogene Oelmasse bei der Rotation annimmt, Versuche, welche eine so interessante Beziehung zu den Formen der Körper unseres Planetensystems haben. Beer betrachtet zwei gleichdichte Flüssigkeiten, deren eine die andere ganz umschliefst, während beide in stationärer Rotationsbewegung begriffen sind, so dafs ihre Theilchen mit gleichförmiger Geschwindigkeit Kreisbahnen um eine feste gerade Linie beschreiben. Die innere Wand des Gefäfses hat unter diesen Voraussetzungen nothwendig die Gestalt einer Umdrehungsfläche, deren Gestaltaxe mit der erwähnten Drehaxe zusammenfällt; desgleichen die freie Oberfläche der äufseren Flüssigkeit. Die Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten kann gleichfalls eine solche Umdrehungsfläche sein; doch findet diefs in dem Falle, welchen Beer vorzugsweise behandelt, wo nämlich alle Theilchen beider Flüssigkeiten sich in demselben Sinne mit gleicher constanter Winkelgeschwindigkeit bewegen, also keine inneren Strömungen vorhanden sind, nicht nothwendig statt. Bezüglich der ausführlichen Discussion der möglichen Gestalten jener Umdrehungsfläche verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Hydraulische Apparate.

L. D. Girard (1) hat unter dem Namen „Schraubenrad" ein Wasserrad beschrieben, welches in weit höherem Grade, als diefs seither möglich war, ganz geringe Gefälle, insbesondere die Stromkraft offener Flüsse nutzbar machen und aufserdem den Vortheil bieten soll, dafs seine Leistungen von der Veränderung des Wasserstandes unabhängig sind.

(1) Compt. rend. XL, 1025; Instit. 1855, 159; Dingl. pol. J. CXXXVII, 10.

Von **Jobard** (1) ist eine sehr einfach construirte hydraulische Schleuder angegeben worden. Sie besteht aus einem Caoutchoucrohre, welches mit dem einen Ende unter Wasser versenkt wird, während man dem andern mit der Hand eine wirbelnde Bewegung ertheilt. Der luftverdünnte Raum, welchen die Centrifugalkraft erzeugt, macht das Wasser steigen und durch einfache Ventile wird das Zurückfliefsen verhindert. Hydraulische Apparate.

Beschreibungen anderer hydraulischer Vorrichtungen und Maschinen, sowie damit angestellter Versuche sind mitgetheilt worden von **Bel** (2) und **Caligny** (3). **Marianini** (4) hat einen Springbrunnen mit abwechselnd gröfserer und geringerer Sprunghöhe, oder auch mit völlig intermittirendem Strahle beschrieben.

Airy (5) hat in einem Vortrage in der *Royal Institution* die Methoden kurz characterisirt, welche bisher zur Ausmittelung der Dichte der Erde angewendet worden sind, und dann einen Bericht über seine eigenen, zu gleichem Zwecke angestellten Pendelversuche gegeben, welche in einer früheren Mittheilung (6) schon erwähnt wurden. Physik der Erde. Dichte der Erde.

Bezüglich des Resultates, welches **Pratt** (7) bei der Berechnung des Einflusses der im Nordosten von Indien gelegenen Gebirgsmassen auf die Richtung des Lothes erhielt und welches insofern einer Erklärung bedarf, als der berechnete Einflufs weit den beobachteten übertraf, bemerkt **Airy** (8), dafs man annehmen müsse, dafs den mächtig aufgetriebenen Gebirgsmassen ähnliche Massen unterhalb der Erdoberfläche und ins Innere des flüssigen Erd- Ablenkung des Lothes durch Gebirge.

(1) Compt. rend. XL, 1206; Instit. 1855, 182; Dingl. pol. J. CXXXVII, 153. — (2) Compt. rend. XLI, 56. — (3) Compt. rend. XLI, 69. 190. 276. 328. 490. 631; Instit. 1855, 132. 349. — (4) Cimento II, 186. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 309. — (6) Jahresber. f. 1854, 109. — (7) Phil. Trans. 1855, Part I, 53; Phil. Mag. [4] IX, 230; London R. Soc. Proc. VII, 176; Instit. 1855, 186. — (8) Phil. Trans. 1855, Part I, 101; Phil. Mag. [4] IX, 394; London R. Soc. Proc. VII, 240; Instit. 1855, 243.

Ablenkung des Lothes durch Gebirge.

kerns hinabreichend entsprechen müfsten; daher in etwas gröfserer Entfernung von einem Gebirgszuge dessen Einflufs auf das Loth so gut wie verschwindend sein, und auch in gröfserer Nähe noch ein bedeutender Theil des Einflusses der gehobenen Gebirgsmassen durch den entgegengesetzten der tief hinabreichenden compensirt werden müsse, weil letztere, leichter als die flüssige Lava, eine geringere Anziehung als diese ausüben. Die Zulässigkeit dieser Hypothese wird von Pratt (1) bestritten, weil Nichts zu der Annahme berechtige, dafs die festen Massen der Erdrinde leichter seien, als die unmittelbar angrenzenden flüssigen Massen, und zudem nach aller Wahrscheinlichkeit die feste Erdrinde bereits viel zu dick sei, als dafs die Gesetze des Schwimmens auf die emporragenden Gebirgsmassen noch Anwendung finden könnten. Pratt ist vielmehr geneigt, die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung aus einer stärkeren Krümmung des indischen Meridianbogens zu erklären.

Barometer.

Du Moncel (2) hat vorgeschlagen, das Einstellen des Niveaus an die Spitze im Gefäfse des Fortin'schen Barometers dadurch sicherer zu machen, dafs man die Spitze anstatt aus Elfenbein, aus Platin bestehen läfst. Die Spitze und das Quecksilber werden mit den entgegengesetzten Polen einer galvanischen Leitung in Verbindung gesetzt, welche eine Glocke in Bewegung setzt, wenn der Strom im Gange ist. Diese Glocke giebt ein Signal im Augenblick, in welchem die Platinspitze das Quecksilberniveau berührt.

Kreil (3) hat ein Reisebarometer beschrieben, dessen Röhre nur die halbe Länge gewöhnlicher Barometer zu haben braucht. Das Gefäfs ist ähnlich dem Fortin'schen, aber auf die successive Einstellung des Quecksilberspiegels auf zwei Spitzen in der Art calibrirt, dafs, wenn

(1) Phil. Mag. [4] X, 449. — (2) Arch. ph. nat. XXX, 337, aus Cosmos VII, 488. — (3) Wien. Acad. Ber. XIV, 397.

das Gefäfs nach Einstellung des Quecksilbers auf die erste Spitze von der äufseren Luft abgesperrt und dann der Spiegel auf die tiefere Spitze eingestellt wird, die Luft im Gefäfse gerade die halbe atmosphärische Dichte hat; folglich in der Barometerröhre die Hälfte des wahren Barometerstandes abzulesen ist.

Darlu (1) beschrieb eine im Wesentlichen mit der Morland'schen übereinstimmende Construction des Barometers.

Barometrische Höhenmessung.

Pick (2) hat eine Untersuchung angestellt über die Ursachen, welche die Höhenbestimmungen mit dem Barometer unzuverlässig machen. Nachdem er die Einflüsse aller möglichen Beobachtungsfehler mit Hülfe mathematischer Entwickelungen sowohl, als einzelner Beispiele erwogen, kommt er zu dem Schlusse, dafs es zur Zeit noch unbekannt sei, warum barometrische Höhenbestimmungen so schwankende Resultate ergeben. Bessel's (3) werthvolle Arbeit über den gedachten Gegenstand führt der Verfasser zwar an, er scheint ihre Bedeutung aber nicht hinreichend gewürdigt zu haben.

E. Plantamour (4) giebt am Schlusse einer interessanten Abhandlung, in welcher er seine Bestimmung des Höhenunterschiedes zwischen Genf und dem Hospiz auf dem St. Bernhard aus vieljährigen regelmäfsigen Barometerbeobachtungen gegen die Einwürfe von Delcros vertheidigt, eine Correctionstafel, welche dienen soll, die barometrischen Höhenbestimmungen von dem Einflufs der Stunde und Jahreszeit frei zu machen, also auf einen mittleren Werth zu reduciren. Die Brüche geben an, den wievielten Theil einer Höhendifferenz, welche aus zu den angegebenen Stunden und Jahreszeiten gemachten Barometerbeobachtungen gefunden wurde, man zufügen oder abziehen mufs.

(1) Compt. rend. XLI, 540. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 415; Instit. 1855, 359. — (3) Astronom. Nachr. XII, 242. — (4) Arch. ph. nat. XXVIII, 177.

Barometrische Höhenmessung.

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahr
Mittag	−0,00182	−0,01345	−0,01527	−0,00582	−0,00909
2	−0,00121	−0,01273	−0,01527	−0,00509	−0,00836
4	+0,00182	−0,00836	−0,01200	−0,00254	−0,00545
6	+0,00473	−0,00291	−0,00727	+0,00145	−0,00109
8	+0,00655	+0,00072	−0,00218	+0,00400	+0,00218
10	+0,00691	+0,00291	+0,00072	+0,00509	+0,00400
Mitternacht	+0,00763	+0,00618	+0,00436	+0,00691	+0,00618
14	+0,00836	+0,00800	+0,00655	+0,00836	+0,00800
16	+0,00945	+0,00727	+0,00509	+0,00873	+0,00764
18	+0,00836	+0,00327	+0,00109	+0,00655	+0,00472
20	+0,00618	−0,00400	−0,01763	+0,00218	−0,00109
22	+0,00145	−0,01054	−0,00273	−0,00327	−0,00618
Mittel	+0,00409	−0,00193	−0,00436	+0,00218	0,00000

Zusammenhang zwischen dem Barometerstande u. der Witterung.

Kämtz (1) hat eine Arbeit über die Beziehungen zwischen dem Barometerstand einerseits und der regnerischen oder heiteren Witterung andererseits veröffentlicht. Das Beobachtungsmaterial hat zwar nur locale Bedeutung für Dorpat, die Methode der Behandlung aber ist von allgemeinerem Interesse.

Abhängigkeit des Barometerstandes von der Windrichtung.

Es ist hinlänglich bekannt, dafs der mittlere Barometerstand eines Ortes nicht allein von der Höhe über der Meeresfläche, sondern auch von der herrschenden Windrichtung abhängig ist, und dafs in noch viel höherem Grad der Unterschied des Barometerstandes zweier nicht nahezu in einer Verticalen gelegenen Orte durch temporäre Winde modificirt werden kann. Maury (2) hat zu diesen Erfahrungen einen interessanten und in grofsem Mafsstabe gewonnenen Beitrag geliefert, indem er Herndon's am westlichen und östlichen Abhang der Anden angestellte Barometerbeobachtungen einer Discussion unterwarf. Letzterer hatte seine Höhenbeobachtungen gleichzeitig mit dem Barometer und durch Siedepunctsbestimmungen gemacht, und diese gaben übereinstimmend das Resultat, dafs durch die Stauung der Passatwinde auf dem östlichen Abhang der Anden, wie Maury sich ausdrückt, ein Abdruck der Gebirgsform in der Dichte der Atmosphäre sich wieder-

(1) Instit. 1855, 178. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 385.

findet, indem in beträchtlicher Höhe der Siedepunct des Wassers noch eben so hoch, wie am Spiegel des Meeres gefunden wurde. Bezüglich der Detailausführung dieses interessanten Resultates verweisen wir auf die Abhandlung.

Thermometrische Höhenmessung.

J. D. Forbes (1) hat Bemerkungen über die Formel mitgetheilt, welche zur Berechnung der hypsothermometrischen Beobachtungen dient. Die Siedepunktserniedrigung T in Fahrenheit'schen Graden, die Höhe h in engl. Fufsen ausgedrückt, hält er die Formel $h = 535 . T$ für Höhen unter 12000 engl. Fufs für ausreichend, die Formel $h = 517 T + T^2$ aber für genauer und in allen Fällen für genügend.

Soret (2) hat eine vergleichende Darstellung der von Forbes (3) und Regnault (4) construirten Hypsothermometer gegeben und die Fehlerquellen erörtert, welche bei dem Gebrauche von Einflufs sein können. Er giebt dem Regnault'schen Instrumente unbedingt den Vorzug, glaubt aber, dafs es allerdings den Gebrauch wesentlich erleichtere, wenn man sich einer so einfachen Formel bediene, wie Forbes sie vorgeschlagen hat. Soret giebt dieser Formel den folgenden numerischen Ausdruck: $h = 294^m . T$, worin T die Siedepunctsdifferenz der beiden Stationen in Celsius'schen Graden, h die Höhendifferenz in Metern bedeutet. Wenn die Siedepuncte beider Stationen zwischen 100° und 90° liegen, ist der gröfstmögliche Fehler 24 Meter, liegen jene zwischen 89° und 100°, so steigt der gröfstmögliche Fehler auf 32 Meter, liegen jene zwischen 85° und 100°, so steigt er auf 93 Meter; obgleich er in den meisten Fällen, namentlich bei kleinen Siedepunctsdifferenzen, weit geringer sein wird. Uebrigens bedarf die Soret'sche Formel noch einer Correction wegen der Temperatur der Luft, welche der Autor folgendermafsen an-

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 117, aus Edinb. Phil. J. [2] I, 174. — (2) Arch. ph. nat. XXX, 290. — (3) Edinb. Phil. Trans. XV, 409; Proceed. of the Royal Soc. of Edinb. III, 261. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIV, 196.

giebt : Man multiplicirt den tausendsten Theil der Höhendifferenz mit der doppelten Summe der Temperaturen an den beiden Stationen. Die Correction ist positiv oder negativ, je nachdem die Temperaturensumme das eine oder das andere Zeichen hat.

Bestimmung der Höhe der Wolken.

Pouillet (1) hat eine sinnreiche Anwendung von der Photographie auf die Bestimmung der Höhe der Wolken gemacht. Es dienen dabei zwei ganz gleiche photographische Apparate, welche in 100 Meter Abstand von einander, die optische Axe vertical aufwärts gerichtet, aufgestellt werden, um in beiden im nämlichen Augenblick ein Bild des Wolkenhimmels zu nehmen. Wenn die Objective eine Brennweite von 60 Centimeter haben, so darf man annehmen, dafs die Umrisse aller Gegenstände von mehr als 600 Metern Entfernung hinlänglich scharf auf der nämlichen Bildfläche sich darstellen. Gesetzt, jeder Apparat umfasse ein konisches Feld von 28° Grad Winkel an der Spitze, so ist in diesem Kegel der Durchmesser jedes zur verticalen Axe rechtwinkeligen Querschnittes halb so grofs, als der Abstand von der Spitze des Kegels. Daraus läfst sich entnehmen, dafs die verticalen Kegel der beiden Apparate in 200 Meter Höhe sich zu durchdringen beginnen, und in gröfserer Höhe ein immer weiteres gemeinschaftliches Feld gewinnen. Vermöge der Aehnlichkeit der Dreiecke verhält sich die Höhe h irgend einer Horizontalschicht über dem Apparat zur Focaldistanz f des Objectivs, wie eine in jener Horizontalebene gelegene Dimension d zu ihrem photographischen Bilde p. Wählt man als diese Dimension die Länge der Standlinie, an deren Endpuncten die beiden Apparate aufgestellt werden (also im oben angenommenen Falle 100 Meter), so kann für jede, höher als 600 Meter gelegene Horizontalebene die Länge p des Bildes der in jener Ebene liegenden Dimension d leicht gefunden werden.

(1) Compt. rend. XL, 1157; Instit. 1855, 190; Arch. ph. nat. XXX, 64.

In beiden Apparaten sind die Bildflächen so eingepafst, dafs die verlängerte optische Axe gerade die Mitte der Bildfläche trifft. In diesen Punct fällt daher in jedem Apparat das Bild aller vertical über seinem Standorte gelegenen Puncte. Nimmt man nun für eine bestimmte Wolke, welche sich unzweideutig im gemeinschaftlichen Felde beider Apparate abgebildet hat, die Coordinaten so, dafs die Abscissen mit der Standlinie parallel laufen, so ist der Unterschied der Abscissen desselben Wolkenflecks auf beiden Bildern zugleich das Bild p der Standlinie, diese mit der Wolke in gleicher Horizontalebene gedacht. Man kann daher mit Benutzung des Ausdrucks — Bestimmung der Höhe der Wolken.

$$h = \frac{d \cdot f}{p}$$

die Höhe der Wolke finden, nachdem man p mit Sorgfalt ermittelt hat. Wenn diese letztere Bestimmung hinlängliche Genauigkeit zulassen soll, darf die Standlinie an sich nicht zu klein gewählt werden. Je gröfser sie aber ist, desto mehr reducirt sich das gemeinschaftliche Feld im Sinne der Standlinie; daher es vortheilhaft erscheint, für verschiedene Wolkenhöhen auch verschieden lange Standlinien anzuwenden. Pouillet schlägt vor

für die Höhe	eine Standlinie von
von 1000 bis 3000 Meter	100 Meter
„ 3000 „ 9000 „	300 „
„ 9000 „ 15000 „	600 „

und ist der Ansicht, dafs unter diesen Umständen es immer leicht sein werde, die Wolkenhöhe bei einiger Sorgfalt im Beobachten doch mindestens auf $\frac{1}{100}$ ihres Werthes genau zu bestimmen. — Freilich ist das beschriebene Verfahren in dieser Einfachheit nur auf die Höhenbestimmung von Wolken in der Nähe des Zeniths anwendbar.

H. Schröder (1) hat eine Hypothese über die Entstehung — Entstehung der Erdbeben.

(1) Ueber die Ursache von Ebbe und Fluth, und einige bisher nicht beachtete wahrscheinliche Wirkungen derselben Ursache, von Dr. H. Schröder; Mannheim 1855.

Entstehung der Erdbeben. der Erdbeben, sowie über die Ursache vieler Gebirgshebungen, welche schon von Perrey und Elie de Beaumont (1) aufgestellt worden war, in einer besondern Schrift weiter ausgeführt. Jene Hypothese besteht darin, dafs im flüssigen Erdinnern, ähnlich wie auf dem Ocean, durch die Anziehung des Mondes Ebbe und Fluth erzeugt werde, und dafs die Fluthwelle auf die verhältnifsmäfsig dünne Erdrinde einen Druck ausübe, welcher zu den oben genannten Phänomenen Veranlassung gebe.

F. Höfer (2) schreibt die Entstehung der Erdbeben nicht der innern Erdwärme zu, welche er für zu hypothetisch hält, sondern vielmehr der plötzlichen Entladung von im Erdinnern angesammelter Electricität. Er will, dafs man überhaupt die Stürme in drei Klassen theile: 1) atmosphärische Stürme, 2) unterirdische Stürme, 3) gemischte Stürme, welche letztere durch den Uebergang der Electricität von der Erdrinde zur Atmosphäre oder umgekehrt erzeugt würden. Bei den eigentlich terrestrischen Stürmen entzünde der electrische Funke verbrennliche Substanzen in der Nähe der Erdoberfläche, und hierdurch entstehen nach Höfer die vulkanischen Eruptionen.

Poey (3) ist der Ansicht, dafs der bei Orkanen verminderte Luftdruck (er berechnet für den 1844 auf Cuba wüthenden Sturm bei 1000 Meilen Durchmesser des Wirbels eine Druckabnahme von 200 Billionen Tonnen) Ursache von Erdbeben sein könne, und dafs darum auch, wie im atmosphärischen Wirbel, so in dem durch ihn hervorgerufenen unterirdischen Wirbel, Stellen der Bewegung von solchen der Ruhe nicht allzuweit entfernt sein könnten.

Ein neuer Erdbebenmesser ist von Kreil (4) angegeben worden.

(1) Jahresber. f. 1854, 111. — (2) Compt. rend. XL, 1184; Instit. 1855, 198. — (3) Compt. rend. XLI, 585. — (4) Wien. Acad. Ber. XV, 370.

Villeneuve (1) glaubt zwischen den Luftströmungen, verbunden mit den davon abhängigen Barometerschwankungen, einerseits und den magnet-electrischen Strömungen in der Erdrinde andererseits eine nothwendige Beziehung aufgefunden zu haben. Beziehungen zwischen Luftströmungen und Erdmagnetismus.

Oppel (2) nahm von einer gelegentlichen Beobachtung der Entstehung eines schrillenden Tones in der Nähe der mit vierfachem Gitter besetzten Eisenbahnbrücke, welche bei Frankfurt über den Main führt, Anlafs zu einer sehr gründlich und ausführlich entwickelten Theorie dieser Erscheinung. Dieselbe bestand im Allgemeinen darin, dafs nach jedem Schusse der auf einem dicht angrenzenden Uferplatze im Feuer exercirenden Truppen ein schrillender Ton gehört wurde, welcher während einer Secunde an Tonhöhe und Tonstärke sehr rapid abnahm. Die theoretischen Entwicklungen, welche Oppel gegeben hat, gründen sich auf die Annahme, dafs die Aufeinanderfolge der von den Gitterstäben des Geländers zurückgeworfenen Streifen der Hauptschallwelle des Schusses jenen Ton bilde, und es folgt allerdings aus dieser Annahme, dafs der Ton an Höhe und Stärke rasch herabgehen müsse, so wie überhaupt der Umstand, dafs die nachträglich von Oppel an Ort und Stelle angestellten Beobachtungen den Consequenzen seiner Theorie in keiner Weise widersprachen, jener Annahme zur Bestätigung dient. Eigentlich quantitative Versuchsresultate, welche den von Oppel so reichlich abgeleiteten Consequenzen zur Controle hätten dienen können, waren wegen des ungemein raschen Verlaufs des ganzen Phänomens kaum zu erhalten. Doch stimmte die beobachtete Dauer desselben nahe genug mit der aus der Schallgeschwindigkeit berechneten, und die Tonhöhe ging Akustik. Tonbildung durch Reflexion an Gittern.

(1) Compt. rend. XL, 489. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 357 u. 530.

Tonbildung durch Reflexion an Gittern.

niemals unter die Grenze herab, welche aus dem Abstand der Gitterstäbe für die Tiefe sich berechnete, nämlich das zweigestrichene c. Die sonstigen mannichfaltig combinirten Schlufsfolgerungen beziehen sich namentlich auf die Aenderungen des Tones, welche durch Platzwechsel der primären Tonquelle oder des Hörenden veranlafst werden; insbesondere auf die Bestimmung der letzteren Elemente für die Forderung, dafs die Tonhöhe um irgend beliebige harmonische Intervalle sich ändere; ferner auf das Gesetz, nach welchem die Tonhöhe für gegebene Placirung der Schallquelle und des Hörenden sinkt, und welches Oppel sowohl durch Curven versinnlicht und in Noten melodisch ausdrückt, als er auch einen Apparat beschreibt, mittelst dessen man auf der Schwungmaschine das Sinken des Tones nachahmen soll. — Sehr gegründet erscheint die Bemerkung des genannten Forschers, dafs durch zahlreiche, einander rasch folgende Schallreflexionen zwischen nahen Wänden ein ähnliches Phänomen entstehen müsse. Viele werden die von Oppel erwähnte Beobachtung eines hohen schmetternden Tones unter den angeführten Umständen ebenfalls gemacht haben.

Interferenz der Schallwellen.

Lissajous (1) hat einen schönen akustischen Versuch beschrieben, welcher die Interferenz der Schallwellen beweist. Wenn eine Kreisscheibe im Mittelpunct befestigt und so in Schwingungen versetzt ist, dafs sie sich in einzelne Sectoren, getrennt durch radiale Knotenlinien, theilt, so schwingen bekanntlich je zwei angrenzende Sectoren in entgegengesetztem Sinne. Hat man aus Pappe eine Scheibe so ausgeschnitten, dafs dieselbe abwechselnd einen um den andern Sector der schwingenden Scheibe deckt, so tritt der Ton, selbst wenn er schon beinahe verklungen war, wieder deutlich hervor, wenn man die Pappe in paralleler Lage der Klangscheibe nähert. Selbst durch Annähern

(1) Compt. rend. XL, 133; Instit. 1855, 27; Arch. ph. nat. XXVIII, 139.

der Hand oder Decken mit einem Schnupftuche erhält man den Effect, wenn auch in geringerem Maſse. Dreht man die Sectoren von Pappe, so daſs sie gleichviel von je zwei aneinander grenzenden Sectoren der Klangscheibe decken, so ist die verstärkende Wirkung völlig geschwunden. Auch bei transversal schwingenden Stäben erzielte Lissajous eine entschiedene Tonverstärkung durch alternirendes Decken und Freilassen der Abtheilungen.

Interferenz der Schallwellen.

Veranschaulichung der Schallschwingungen.

Lissajous (1) hat ferner ein Mittel angegeben, die Schallschwingungen entweder einem Beobachter, oder auch einem ganzen Auditorium anschaulich zu machen. Eine Stimmgabel trägt am freien Ende einer ihrer Zinken einen Spiegel, welcher den Strahl einer Lichtflamme in das Auge des Beobachters oder im dunkeln Zimmer auf eine weiſse Wand zurückwirft. Sobald die Gabel in Tonschwingungen versetzt wird, verlängert sich das Spiegelbild der Flamme in der Längenrichtung der Gabel durch Uebereinanderlagerung der Bilder bei verschiedener Neigung der Zinken, vermöge der Dauer des Netzhauteindrucks. Wird aber die Gabel in angemessene Rotation versetzt, so erblickt man entweder im Spiegel, oder objectiv an der Wand, die sinoïdalen Wellencurven, und zwar eine ziemliche Anzahl derselben vermöge der Dauer des Netzhauteindrucks. Lissajous hat die Methode auch zur Veranschaulichung der *Stöſse* oder Schwebungen benutzt, welche zwei nahezu gleich gestimmte Gabeln gaben. Es ist hierzu nur erforderlich, den von der ersten Gabel reflectirten Strahl auf eine spiegelnde Fläche fallen zu lassen, welche an der Zinke der zweiten Gabel angebracht ist. Die Stöſse stellen sich als periodische Verlängerungen und Verkürzungen des Spiegelbildes der Lichtflamme dar.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Lissajous (2) einige Anwendungen seiner Methode. Er stellte eine Gabel

(1) Compt. rend. XLI, 93; Instit. 1855, 245; Arch. ph. nat. XXX, 159. — (2) Compt. rend. XLI, 814; Instit. 1855, 402.

Veranschaulichung der Schallschwingungen.

rechtwinkelig gegen die andere so, dafs die convexen Seiten der Zinken einander zugekehrt waren. An zwei einander gegenüberstehenden Enden waren Spiegel angebracht, oder die Flächen so gut polirt, dafs sie selbst hinlänglich spiegelten. Ein Strahl einer Lampe, welcher durch eine kleine Oeffnung gegangen war, fiel auf die erste Gabel, von dieser reflectirt auf die zweite, und das Spiegelbild in dieser beobachtete Lissajous mit einem kleinen Fernrohr. Wenn beide Gabeln schwingen, so bewegen sie das Bild in zwei zu einander rechtwinkeligen Richtungen. Sind die beiden Gabeln im Einklang, so beschreibt das Bild in Folge der beiden Bewegungen eine Ellipse, welche in einen Kreis oder eine Gerade übergeht, je nachdem die Schwingungsweiten gleich sind, oder eine derselben Null ist. Beim Abklingen der Gabeln wird die Curve kleiner, indem sie sich selbst ähnlich bleibt, vorausgesetzt, dafs die Amplituden beider Gabeln einerlei Verhältnifs beibehalten. Man kann aus der Curve erkennen, ob die beiden Gabeln gleichzeitig durch die Gleichgewichtslage gehen, oder ob ein gröfserer oder kleinerer Phasenunterschied vorhanden ist.

Sind beide Gabeln nicht genau im Einklang gestimmt, so behält die leuchtende Curve ihre feste Lage nicht länger bei, sondern rotirt; ihre verschiedenen Lagen entsprechen jede einem bestimmten Phasenunterschiede, zwei volle Umgänge entsprechen Einer Schwebung. Lissajous bemerkt, dafs vermittelst dieses optischen Hülfsmittels selbst ein Tauber im Stande sei, die Uebereinstimmung zweier Stimmgabeln mit einer Genauigkeit von 1 Schwingung auf 30000 herzustellen oder zu erkennen. — Es ergab sich, als zwei Stimmgabeln auf die nämliche Unterlage aufgeschraubt wurden, dafs die Stöfse nicht, wie Savart annahm, von den schwingenden Körpern selbst ausgehen, indem diese aufeinander reagiren, sondern dafs sie allein durch Interferenz der Schallwellen in der Luft entstehen. Die kleinen Aenderungen, welche die Resonanzkästen, oder sonstigen

Unterlagen, mit welchen die Stimmgabeln in Verbindung gesetzt werden, in deren Tonhöhe hervorbringen, sind nicht mit dem Ohr, wohl aber auf optischem Wege noch wahrnehmbar. Lissajous hat die Formen der Curven berechnet, welche entstehen, wenn eine Gabel die 2-, 3- oder 4-fache Schwingungszahl der andern hat. Die Curven sind für diese Tonverhältnisse characteristisch. Sie stehen fest, wenn jene Verhältnisse der Schwingungszahlen in aller Genauigkeit vorhanden sind; bei der geringsten Abweichung davon aber beginnen sie zu rotiren. Hiernach glaubt Lissajous, dafs es möglich sei, auf optischem Wege alle musikalischen Intervalle in gröfster Reinheit abzustimmen. Veranschaulichung der Schallschwingungen.

Lissajous(1) macht auf das stetige Steigen der Tönhöhe des Normal a_1 der Orchester aufmerksam und auf die Nachtheile, welche hieraus hervorgehen müssen. Zu Anfang des 18. Jahrhunderts hatte das a_1 in den Pariser Orchestern nach Sauveur 405 Schwingungen, Lissajous bestimmte 1855 das a_1 der grofsen Oper zu 449 Schwingungen. Er macht den Vorschlag, dafs man, um ferneren Aenderungen des Normaltones und den damit verbundenen Uebelständen vorzubeugen, das h_1 gerade zu 500 Schwingungen annehmen möge, wo das a_1 alsdann 445,449 Schwingungen erhalten würde, sehr nahe übereinstimmend mit dem dermaligen Stande an der grofsen Oper zu Paris. Wenn man bedenkt, dafs bereits 1834 auf Antrag Scheibler's die Fixirung des Normaltones a_1 zu 440 Schwingungen von der Versammlung deutscher Naturforscher beschlossen wurde, und diese Zahl in akustischen Untersuchungen und Schriften fast überall Aufnahme gefunden hat, so dürfte es doch am Gerathensten sein, bei dieser Bestimmung zu bleiben, zumal, da vorerst keine Aussicht ist, dafs die Orchester derartige Bestimmungen überhaupt berücksichtigen. Fixirung der Schwingungszahlen.

(1) Cosmos VI, 599; Sill. Am. J. [2] XX, 262.

Cagniard-Latour (1) behauptet, allein durch plötzliches Drehen oder Senken des Kopfes, oder durch verticale Oscillationen des Körpers auf den gehobenen Fufsspitzen bei weit geöffnetem Munde, den Ton a_1 von 420 Schwingungen sammt seiner höheren Doppeloctave, oder auch g_1 sammt seiner höheren Doppeloctave in seinem Gehöre hervorrufen, und die so erzeugten subjectiven Töne bei akustischen oder musikalischen Arbeiten benutzen zu können. Auch dadurch, dafs er die eine Hand flach auf die Ohrmuschel legte und mit den Fingern der anderen Hand kurze Stöfse dagegen führte, erhielt Cagniard-Latour ähnliche Töne.

Mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde.

Vincent (2) hat eine Abhandlung über die mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde veröffentlicht. Ganz übereinstimmend mit längst Bekanntem (3) definirt er den Unterschied der älteren (vorchristlichen) und neueren Musik dahin, dafs man im Alterthum das Quarteninterval ohne Rücksicht auf harmonische Verhältnisse untereingetheilt habe, dafs dagegen die neuere Musik durch das Quintenintervall und dessen Untereintheilung in die grofse und kleine Terz characterisirt sei. Vincent hätte für die Behauptung, dafs diese beiden Terzen, in harmonischer Verbindung der Töne, im Alterthum gebräuchlich gewesen seien, die historischen Belege beifügen können, da diese nicht allzubekannt sein dürften. Die Töne unserer Durtonleiter werden von Vincent durch einen aufwärts und abwärts an c angeschlossenen Duraccord und durch Zufügung noch einer kleinen Terz nach Oben und Unten abgeleitet, so dafs sich folgende Verhältnisse herausstellen:

d	f	a	c_1	e_1	g_1	h_1
$\frac{5}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{6}$	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{8}$

(1) Instit. 1855, 102. — (2) Compt. rend. XLI, 808. 1116. 1206. — (3) F. W. Opelt, Allgem. Theorie der Musik; Leipzig 1852.

Mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde.

In eine nämliche Octave versetzt, erhält man hieraus die Reihe :

c_1	d_1	e_1	f_1	g_1	a_1	h_1	c_2
1	$\frac{10}{9}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{15}{8}$	2

wo also d_1 eine andere Stelle erhält, als ihm durch den Intervallenwerth $\frac{9}{8}$ gewöhnlich angewiesen wird. Vincent legt auf diesen Umstand grofsen Werth und giebt an, dafs Delezenne in seinen *Expériences et observations sur le Ré de la gamme* (1) durch äufserst feine Versuche die näher an c_1 als an e_1 gelegene Stellung des d_1 nachgewiesen habe. Die Versuche Delezenne's sind uns leider nicht zugänglich, was aber die theoretische Begründung der neuen Stellung durch Vincent betrifft, so können wir nicht finden, dafs sie der Ableitung des d, wie sie Chladni, Opelt u. A. gegeben haben, als Quinte der Quinte, irgend vorzuziehen sei. Noch weniger aber können wir damit übereinstimmen, dafs man in einer mathematischen Theorie der Harmonie einen eigenen Grundaccord h, d_1, f_1 für die Disharmonieen annimmt, um daraus eine zweite Tonleiter abzuleiten, und so zu Doppelwerthen für alle Töne unserer Durtonleiter zu gelangen. Vincent erhält auf diese Weise zwei verschiedene Tonsysteme, das eine für die von ihm sogenannte *harmonie consonnante*, das andere für die *harmonie dissonnante*, welche dann theilweise durch die gleichschwebende Temperatur vermittelt werden sollen. Es ist aber zum Theil schon in Chladni's Akustik und vollständiger in dem oben angeführten Werke von Opelt aus weit einfacheren Principien entwickelt, warum die aus dem Harmoniegesetze entsprungene Tonleiter nicht jeder Tonart die nothwendigen Intervalle bieten kann, wie grofs die Abweichungen sind, und in wie weit die gleichschwebende Temperatur das Fehlende zu ergänzen vermag. — In einem weiteren Theile seiner Arbeit wendet Vincent die nämliche Theorie auch auf die Molltonleiter an.

(1) Mém. de la Soc. Impér. des sciences de Lille, II (1852).

Schwingungen der Luft in Pfeifen.

Ueber die Schwingungsbewegung der Luft in cylindrischen, sphärischen und konischen Pfeifen hat Zamminer (1) eine Untersuchung mitgetheilt. In der geschichtlichen Einleitung wird erörtert, dafs die analytischen Entwickelungen von Bernoulli (2), Euler (3), Lagrange (4), Poisson (5), Hopkins (6) und Quet (7) sich der Lösung des Problems der cylindrischen Pfeifen nur ganz allmälig genähert haben, ohne dieselbe bis jetzt vollständig geben zu können. Auch in der in einem Nachtrag erwähnten schönen analytischen Arbeit von Duhamel (8) ist diefs noch nicht mit Berücksichtigung aller durch das Experiment nachgewiesenen Eigenthümlichkeiten geschehen. In derselben Arbeit sind auf rein analytischem Wege Formeln für die Luftschwingungen in konischen Pfeifen entwickelt, welchen es jedoch an allen experimentellen Anhaltspuncten fehlte. — Ein zweiter Theil der Einleitung behandelt die seither angestellten Experimentaluntersuchungen über cylindrische Pfeifen; insbesondere diejenigen von Savart (9), Hopkins (10), Wertheim (11), und Masson (12). Wertheim hat, wie in diesen Berichten mitgetheilt wurde, auszumitteln gesucht, um wie viel bei verschiedener Weite der Cylinder die Welle eines Pfeifentones länger sei, als das Doppelte der beiderseits offenen, oder das Vierfache der einerseits geschlossenen Röhren, und er gelangte zu den Ausdrücken :

$$\lambda = 2\,l + 1{,}828\,d \qquad \lambda = 4\,l + 1{,}492\,d$$

(1) Compt. rend. XLI, 951; Instit. 1855, 413; Arch. ph. nat. XXX, 339; ausführlicher (1856) Pogg. Ann. XCVII, 173. — (2) Mémoires de l'Acad. de Paris, 1762, 431. — (3) Nov. Comment. Acad. Petrop., XVI. — (4) Mélanges phys. et mathém. de la Soc. de Turin, I u. II. — (5) Mém. de l'Acad. royale de France, 1817, II, 304. — (6) Trans. of the Cambridge Phil. Soc., Tom. V; Pogg. Ann. XLIV, 246. 603. — (7) Journ. des mathém. pures et appl. par Liouville, XX, 1. — (8) Ebendas. XIV, 49. — (9) Ann. ch. phys. [2] XXIV, XXIX, XXX, LIII, LXVII. — (10) Pogg. Ann. XLIV, 246. 603. — (11) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 385; Jahresber. f. 1851, 118. — (12) Ann. ch. phys. [3] XL, 333; Jahresber. f. 1853, 138.

wonach also der Ueberschufs dem Durchmesser der Cylinder einfach proportional wäre. Für solche Pfeifen, die mit Deckeln versehen wurden, welche centrale Oeffnungen vom Durchmesser δ hatten, fand Wertheim

Schwingungen der Luft in Pfeifen.

$$\lambda = 2l + 1{,}326\left(d - \frac{\delta}{2} + \frac{d^2}{2\delta}\right);\quad \lambda = 4l + 1{,}492\left(d - \delta + \frac{d^2}{\delta}\right)$$

Masson verwarf in seiner Arbeit die Aufsuchung der Knotenflächen durch eingeschobene Kolben, jedoch, wie aus Zamminer's Untersuchung hervorgeht, ohne allen reellen Grund, und wählte statt dessen die Aufsuchung der Schwingungsbäuche, durch seitliches Oeffnen und Wiederschliefsen der Röhre, bis diejenige Stelle gefunden war, welche geöffnet werden konnte, ohne dafs der Ton sich änderte. Es ist einleuchtend, wie beschwerlich diese Methode ist, und zudem führte sie Masson auf Irrthümer, wie den, dafs in der Nähe der Anblaseöffnung eine Welle zwischen zwei Schwingungsbäuchen ohne dazwischenliegende Schwingungsknoten befindlich sei (1); während Zamminer zeigte, dafs hier ein nahe an der Anblaseöffnung liegender Schwingungsknoten übersehen worden war.

Zamminer erregte die Töne durch einen über die Röhrenmündung getriebenen bandförmigen Luftstrom, und bestimmte die Tonhöhe durch Gleichstimmung der Saite an einem verticalen Weber'schen Monochorde. Er zeigte, dafs weder die Art des Anblasens, noch das Einschieben eines Kolbens eine merkliche Störung in der Anordnung der Schwingungsknoten, wie sie die Theorie cylindrischer Pfeifen für den Grundton und die harmonischen Obertöne angiebt, hervorbringt. Er fand ferner, dafs der Unterschied

(1) Wenn Masson in einer neueren Mittheilung (Compt. rend. XLII, 686; Instit. 1856, 140), worin er die von Zamminer einige Monate früher über die kegelförmigen Pfeifen publicirten Resultate theilweise als seine eigenen reproducirt, ohne der früheren Publication zu erwähnen, seine experimentellen Resultate, sowie seine unklare Theorie über die cylindrischen Pfeifen vollständig aufrecht erhalten zu können behauptet, so wird er darin schwerlich die Beistimmung anderer Physiker finden.

Schwingungen der Luft in Pfeifen.

zwischen der Wellenlänge und der doppelten oder vierfachen Röhrenlänge nicht, wie Wertheim annahm, einfach der Weite der Röhre proportional, sondern bei kürzeren Röhren verhältnifsmäfsig kleiner sei. Ferner ergab sich, dafs die Correction wegen Verengung der Röhrenmündung keineswegs von dem Verhältnifs der Lumina der Mündung des Deckels und der Röhre allein abhängig sei, sondern dafs eine Verengung der Mündung bis zu einem nämlichen aliquoten Theil um so stärker auf Erniedrigung des Tones wirke, je kürzer die Röhre sei. Die kritischen Bemerkungen, welche Wertheim (1) in Bezug auf diesen Theil von Zamminer's Arbeit machte, dafs die Versuche zu wenig zahlreich, und nicht unter hinreichend mannichfaltigen Umständen angestellt seien, dafs nicht immer die Substanz namhaft gemacht sei, woraus die Röhren bestanden, dafs die angewendete Interpolationsformel nicht allgemein gültig sei (Zamminer hatte diefs selbst ausdrücklich bemerkt, was Wertheim und Masson in ihren Entgegnungen völlig zu ignoriren scheinen), vermögen die Richtigkeit der gezogenen Schlüsse nicht zu schwächen.

Zamminer zeigte ferner, wie durch eine nämliche Verengung der Röhrenmündung die harmonischen Obertöne verhältnifsmäfsig weniger afficirt werden, als der Grundton einer Pfeife, und er machte Anwendung von diesem Satze auf die Erläuterung des Baues der Flöte, insbesondere auf die Function der oberhalb des Mundloches angebrachten, durch einen verschiebbaren Pfropf veränderlichen Kammer, indem er zeigte, wie diese diene, das richtige harmonische Verhältnifs zwischen dem Grundton und den Obertönen, welches durch das gegen das Lumen der Röhre verengte Mundloch beeinträchtigt ist, wieder herzustellen.

Die Versuche über sphärische Pfeifen stellte Zamminer an hohlen Halbkugeln an, welche durch Deckel, mit im Verhältnifs zum Kugelhalbmesser kleinen centralen

(1) Compt. rend. XLII, 498; Arch. ph. nat. XXXI, 336.

Oeffnungen, geschlossen waren. Das Gesetz der akustischen Aehnlichkeit bestätigte sich bei diesen Versuchen vollkommen. Da dieselben übrigens zu allgemeineren Gesetzmäſsigkeiten nicht geführt haben, so sollen hier die Mittelwerthe der Versuchsresultate mitgetheilt werden. Schwingungen der Luft in Pfeifen.

Halbkugel	Halbmesser der Kugel	Weite der centralen Oeffnung
a	125^{mm}	20^{mm}
b	50 ,0	8
c	37 ,5	6
d	25 ,0	4

Die Viertelwellen der mit diesen Kugeln erhaltenen Töne hatten folgende Längen in Millimetern:

	a	b	c	d
Grundton	1196,2	348,9	—	—
1. Oberton	594,3	288,8	179,5	119,1
2. Oberton	43,5	—	—	—

Die Versuche an folgenden konischen Röhren von Weiſsblech:

Röhre	Oberer Durchm.	Unterer Durchm.	Verhältniſs beider
1	16^{mm},6	16,6	1,000
2	15 ,4	18,2	1,182
3	13 ,9	19,0	1,367
4	11 ,8	23,5	1,991
5	8 ,6	25,8	3,000
6	6 ,6	26,1	3,955
7	0 ,0	28,9	∞

welche sämmtlich 485^{mm},4 lang und so abgemessen waren, daſs sie sehr nahe gleiche Luftvolumina einschlossen, deren Conicität sich innerhalb der Grenzen hielt, wie sie bei Blasinstrumenten vorkommen, ergaben sämmtlich, selbst mit Einschluſs des oben ganz geschlossenen Kegels, einerlei Grundton und, wenn sie beiderseits offen angeblasen wurden, auch die nämlichen Obertöne, wie ein gleich langes cylindrisches Rohr. Wurden die Röhren am engeren Ende geschlossen, am weiteren angeblasen, so ergaben sich die folgenden Obertöne:

Schwingungen der Luft in Pfeifen.

Röhre :	1	2	3	4	5	6	7
Grundton . . .	320,6	785,6	727,8	624,5	572,8	529,9	411,3
1. Oberton . .	273,2	271,2	268,1	263,9	254,8		204,4
2. Oberton . .	163,9	162,4	161,7	158,7	155,7		136,7

deren Verhältnifs zum Grundton sich stetig nach dem Grade der Conicität ändert. An der einen Grenze steht der Cylinder mit der Reihe 1, 3, 5 . .; an der andern der ganze Kegel Nr. 7, dessen Obertöne die Reihe 1, 2, 3 . . . einhalten.

Wurde das weitere Ende geschlossen und am engeren angeblasen, so ergaben sich folgende Töne :

Röhre :	1	2	3	4	5
Grundton	320,6	850,4	938,8	1103,5	1348,3
1. Oberton	273,2	278,9	274,1	274,1	274,3
2. Oberton	163,9	162,5	162,5	164,3	162,4

Es ist hieraus ersichtlich, wie viel weniger die Obertöne durch die Abweichung der Röhre von der cylindrischen Gestalt afficirt werden, als die Grundtöne, so dafs die Unterschiede beim zweiten Oberton schon innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Daraus, dafs die beiderseits offenen konischen Röhren die gleichen Grundtöne und Obertöne geben, wie die cylindrischen, folgt, dafs die Schwingungsbäuche bei der Unterabtheilung in Knotenräume gleiche Abstände behaupten. Nicht das Gleiche findet bezüglich der Schwingungsknoten statt, wie sich Zamminer durch Eintauchen der konischen Röhren in Wasser überzeugte, eine Methode, deren Anwendbarkeit zuvor an den cylindrischen Pfeifen erprobt worden war. Die Knotenflächen liegen immer dem engeren Theile der Röhre näher. Die Formeln, welche die Lage der Knotenflächen, sowie die Tonhöhe der einerseits geschlossenen konischen Pfeifen allgemein angeben, hat Zamminer unabhängig von Duhamel's allgemeineren und früher publicirten Entwicklungen auf einem elementareren Wege abgeleitet. In einer fortschreitenden Verdichtungshalbwelle, welche ein cylindrisches Rohr von der Länge L

eben gerade erfüllt, ist die Verdichtung und Oscillations- geschwindigkeit in einem Abstand x vom Ende der Röhre proportional dem Ausdruck sin $\pi \frac{x}{L}$. Tritt die Welle aber in ein konisches Rohr ein, dessen beide Mündungen die Durchmesser d und D haben, so ist der Verdichtungs- und Schwingungszustand der Luft in dem Rohre, da die lebendige Kraft, vermöge der immer gleichbleibenden Fortpflanzungsgeschwindigkeit, sich auf Schichten von stets gleicher Dicke aber zunehmendem Querschnitte überträgt, vermöge des Satzes der Erhaltung der lebendigen Kraft, proportional dem Ausdrucke Schwingungen der Luft in Pfeifen.

$$\frac{\sin \pi \frac{x}{L}}{d + \frac{(D-d)\,x}{L}}$$

An die Stelle, wo dieser Ausdruck seinen gröfsten Werth annimmt, fällt, wenn der stehende Schwingungszustand eingetreten ist, der Schwingungsknoten. Man gelangt daher zur Bestimmung des Werthes von x für diese Stelle durch die Gleichung

$$\frac{d\,\pi}{D-d} + \alpha = \tan \alpha, \text{ worin } \alpha = \frac{\pi\,x}{L} \qquad (1)$$

mit welcher die Versuche im vollsten Einklang stehen. Wenn man an der Stelle des Schwingungsknotens sich einen starren Boden denkt, so zerfällt die konische Röhre in zwei andere, deren eine am weiteren, die andere am engeren Ende geschlossen ist, während beide, wenn sie am offenen Ende angeblasen werden, die nämliche Tonhöhe geben, wie die ungetheilte konische Röhre. Mit Benutzung dieses Gesichtspunctes ergeben sich folgende Formeln zur Bestimmung der Halbwelle λ für solche gedeckte Pfeifen:

für am *engen* Ende geschlossene Pfeifen	für am *weiten* Ende geschlossene Pfeifen	
$\frac{d}{D-d}\,\alpha = -\tan \alpha$	$\frac{D}{D-d}\,\alpha = \tan \alpha$	(2)
$\alpha = \frac{\pi L}{\lambda}$	$\alpha = \frac{\pi L}{\lambda}$	

Schwingungen der Luft in Pfeifen. Aus der Formel (1) kann man ferner für den Abstand x vom engeren Ende einer zwischen zwei Schwingungsbäuchen begriffenen Abtheilung bei dem $(n-1)^{ten}$ Oberton die Gleichung ableiten :

in der m^{ten} Abtheilung vom engen Ende aus

$$\left(\frac{nd}{D-d}+m-1\right)\pi+\frac{n\pi x_m}{L}=\tan\frac{n\pi x_m}{L}$$

in der $(m+1)^{ten}$ Abtheilung vom engen Ende aus

$$\left(\frac{nd}{D-d}+m\right)\pi+\frac{n\pi x_{m+1}}{L}=\tan\frac{n\pi x_{m+1}}{L}$$

so dafs die Länge der zwischen beiden Knotenflächen begriffenen Abtheilung gefunden wird

$$A=\frac{L}{n}+x_{m+1}-x_m$$

Auch diese Ausdrücke hat Zamminer in vollständiger Uebereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

Bewegungen des Kehlkopfs beim Singen. M. Garcia (1) hat durch Einsenken eines Spiegels in den Schlund directe Beobachtungen über die Bewegungen verschiedener Theile des Kehlkopfes ermöglicht, deren interessante Resultate hier nicht ausführlich mitgetheilt werden können. Nur das sei angeführt, dafs Garcia fand, dafs die oberen Stimmbänder keinen directen Antheil an der Bildung weder der Brust- noch der Falsett- und Kopfstimme nehmen, und dafs hierdurch die Erfahrungen deutscher Physiologen, gegenüber denjenigen französischer Forscher (2), bestätigt wurden. Garcia gelangte ganz zu der nämlichen Ansicht über die Bildung der menschlichen Stimme, welche von W. Weber für die Zungenpfeifen unwiderleglich dargethan und von J. Müller für die Stimmbildung beim Menschen angenommen worden ist, dafs es nämlich weder die Schwingungen der Stimmbänder an und für sich, noch diejenigen der Luftsäule sind, welche den kräftigen Klang ausgeben, sondern die Stöfse der zwischen

(1) Phil. Mag. [4] X, 218; London R. Soc. Proc. VII, 399; Instit. 1856, 85. — (2) Jahresber. f. 1849, 92.

den schwingenden Stimmbändern intermittirend ausströmenden auf die überstehende Luft, am Nächsten zu vergleichen mit der Tonbildung bei den Sirenen. Weiter fand Garcia, dafs, je stärker insbesondere die Bruststimme ertönen soll, desto enger die Stimmbänder sich aneinander schliefsen, während sich zugleich der obere Theil des Kehlkopfes contrahirt und der Kehldeckel sich herabsenkt. Je weiter und schlaffer diese Theile auseinander treten, desto gedämpfter wird die Stimme. Bei dem Falsettregister sollen nach Garcia nicht, wie J. Müller annimmt, nur die der Ritze zunächst liegenden Ränder der Stimmbänder schwingen; die Stimmbänder sollen sich zwar im Allgemeinen in jedem Register, je mehr die Stimme in die Höhe geht, durch Gegeneinanderneigen der Giefskannenknorpel verkürzen, aber doch beim Falsetttone in gröfserer Länge schwingen, als bei gleicher Tonhöhe der Bruststimme; der hauptsächlichste Unterschied indessen soll darin beruhen, dafs beim Falsett die Stimmritze viel weiter geöffnet ist, also weit mehr Luft verbraucht wird und die Stimmbänder schlaffer und weitspuriger schwingen. Die Details der Beobachtungen sind ohne Zweifel für die Physiologie der Stimme von grofsem Werthe.

Bewegungen des Kehlkopfs beim Singen.

Optik. Zusammenhang der electrischen mit den Licht- und Wärmeerscheinungen.

Zantedeschi (1) hat gelegentlich einer Publication über zwei in entgegengesetzter Richtung durch denselben Draht laufende galvanische Ströme seine Ansichten über den Zusammenhang der electrischen mit den Licht- und Wärmeerscheinungen ausgesprochen. Er hält die letzteren nur für secundäre Effecte der durch die electrische Strömung in den Moleculargruppen eingeleiteten Schwingungsbewegung. Doch sollen Licht und Wärme, wo sie einmal vorhanden sind, auch Electricität erzeugen können.

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 140; Compt. rend. XLI, 324.

Bezüglich der Lichtentwicklung beim Krystallisiren von schwefels. Kali vgl. diesen Bericht über unorganische Chemie.

Phosphorescenz. Von J. Schneider (1) sind Betrachtungen über die Ursache der Phosphorescenz von Mineralien angestellt worden, wonach diese Erscheinung weit öfter auf unmittelbarer molecularer Erschütterung oder auf einer Verbrennung organischer Materie, als auf der Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten beruhen soll.

Fabre (2) hat dargethan, dafs die Phosphorescenz des *Agaricus olearius* von gesteigerter Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Beide Phänomene werden im Vacuum, sowie durch Temperaturerniedrigung unter — 10° und durch Eintauchen des Pilzes in Wasserstoffgas oder Kohlensäure auf einige Zeit unterbrochen. Erhöhung der Temperatur auf + 50° oder Eintauchen des Pilzes in Chlorgas vernichten die Phosphorescenz auf immer. In gewöhnlichem Wasser erlischt dieselbe allmälig, in ausgekochtem Wasser rasch, kehrt aber dann in der Luft wieder. Bestrahlung mit Sonnenlicht und der hygrometrische Zustand der Luft haben keinen Einflufs auf die Phosphorescenz. Eine Temperaturerhöhung als Begleiterin der Phosphorescenz konnte Fabre nicht nachweisen.

Schnetzler (3) hat sich überzeugt, dafs an dem leuchtenden Theil des Johanniswürmchens (*Lampyris noctiluca*) Phosphor mit fettigen Materien verbunden vorkommt, und dafs das Leuchten, welches in Wasserstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäure, sowie unter Wasser und Oel bald erlischt, in Sauerstoffgas aber mit gesteigerter Intensität auftritt, auf einer Verdampfung und Verbrennung des Phosphors beruht.

Ansichten über die Ursache der Phosphorescenz des Meeres hat Dareste (4) bekannt gemacht.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 282. — (2) Compt. rend. XLI, 1245; Pogg. Ann. XCVII, 335. — (3) Arch. ph. nat. XXX, 228. — (4) Instit. 1855, 54.

Das electrische Licht.

A. Masson (1) hat den Schlufs seiner Arbeit (2) über das electrische Licht publicirt. Man findet darin eine Analyse der Spectra, welche durch Funken gebildet werden, die zwischen Silber-, Gold- und Platinpolen überspringen. Das Silber gab namentlich im Grün mehrere Linien von sehr grofser Intensität, das Gold zeigte mehr gelbe Linien als das Silber, und mehrere helle Linien im Violett, das Platin bot nichts Besonderes dar. Diese, wie alle früher mitgetheilten Versuche waren mit Maschinenelectricität angestellt. Masson untersuchte weiter die Funken des Inductionsstromes und des gewöhnlichen Volta'schen Stromes, ohne jedoch in optischer Beziehung Neues zu finden. Versuche, bei welchen die Funken im leeren Raume und in verschiedenen Gasen, insbesondere in Wasserstoffgas, Kohlensäure und Sauerstoffgas überschlugen, zeigten, dafs die besondere Beschaffenheit des Funkenspectrums eben so wenig von dem Medium abhängig ist, als sich dieselbe in den vorhergehenden Versuchen durch die Electricitätsquelle bedingt erwiesen hatte. Die Lage der hellen Linien im Spectrum hängt allein von der Substanz der Polflächen ab. Dafs der Funke des Volta'schen Stromes im Vergleich zum Spectrum anderer Electricitätsquellen so wenig helle Linien zeigt, liegt nach Masson allein an der geringen Intensität des Lichtbogens und an der schwachen Spannung des Funkens. Die hellen Linien werden diesem Beobachter zufolge nur durch die glühenden Theilchen, welche von den Polflächen übergerissen werden, erzeugt.

Alter (3) fand bei Analyse des electrischen Lichtes Resultate, welche mit denjenigen Masson's zwar bezüglich des galvanischen Funkens übereinstimmen, aber eben so sehr bezüglich des Funkens der Maschinenelectricität

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 385; im Ausz. Compt. rend. XL, 914; Arch. ph. nat. XXXI, 165. — (2) Jahresber. f. 1850, 236; f. 1851, 152 f. u. 269; f. 1853, 287. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 213; Instit. 1856, 156; Arch. ph. nat. XXIX, 151.

Das electrische Licht.

abweichen. Alter glaubt sich nämlich überzeugt zu haben, dafs die hellen Streifen, in welche das Prisma dieses electrische Licht zerlegt, nicht durch die Substanz des Conductors, sondern allein durch das Medium bedingt seien, durch welches der Funken schlägt. Insbesondere fand er folgende Streifen :

	Roth	Orange	Gelb	Grün	Blau	Indigo
Atmosph. Luft . .	1	1	—	2	1	1
Wasserstoffgas . .	1(stark)	—	—	2(schwach)	1(sehr schwach)	—
Stickstoffgas . . .	1	1	—	2	—	—
Chlor	—	—	1	2	1	—
Kohlensäure . . .	1	3	—	2	—	—
Schwefelwasserstoffgas	1	1	—	1	—	—

Der gelbe und der blaue Streif im Chlorgas schien aus mehreren feinen Streifen zu bestehen. Im Sauerstoffgas waren keine Streifen sichtbar, das Licht war stark durch das ganze Spectrum. In anderen Gasen war das Licht sehr schwach. In Wasserstoffgas ist das rothe Licht so vorherrschend, dafs der Funke, ohne Prisma betrachtet, roth erscheint, und Alter glaubt, dafs die verschiedene Färbung der Blitzschläge sich hieraus erkläre, dafs dieselben roth aussehen, wenn die Electricität durch Feuchtigkeit geleitet wird; dagegen weifs, wenn sie durch trockenere Luft überschlägt, da man in diesem Gas bei der prismatischen Analyse Streifen durch das ganze Spectrum erblickt. — Alter hat den obigen Resultaten noch eine Mittheilung über die photographische Aufnahme des Sonnenspectrums beigefügt.

Von Secchi (1) ist das electrische Licht ebenfalls prismatisch analysirt und zugleich der Vorschlag gemacht worden, die glänzenden Streifen des electrischen Spectrums zur Vergleichung mit dem farbigen Lichte der Doppelsterne zu benutzen, da sich dieselben ihrer Feinheit wegen hierzu besonders eignen.

(1) Cimento I, 405; im Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 144.

Absorption und Emission des Lichtes.

Ångström (1) ist in seinen theoretischen Betrachtungen über Absorption und Diffusion des Lichtes zu dem Schlusse gekommen, dafs die Körper diejenigen Oscillationsreihen absorbiren, welche ihre eigenen Molecüle anzunehmen fähig seien, indem sich auf sie die Bewegung des Aethers übertrage. Daher müssen nach der Ansicht des genannten Physikers jene Körper im glühenden Zustande alle die Lichtarten aussenden, welche sie bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren, und er findet einen indirecten Beweis für diese Ansicht in dem von Nièpce de Saint-Victor (2) entdeckten Zusammenhang zwischen der Farbe, welche eine Chlorverbindung der Alkoholflamme ertheilt, und der, welche das Licht auf einer Silberscheibe entwickelt, welche mit jener Verbindung chlorirt worden. Um selbst einen experimentellen Beitrag zu der berührten Frage zu liefern, untersuchte er das Spectrum des electrischen Funkens, wenn derselbe zwischen verschiedenen Metallen und im luftleeren Raume sowohl, als in verschiedenen Gasen überschlägt. Bezüglich der Resultate im Einzelnen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Im Allgemeinen fand Ångström, dafs das Spectrum des Funkens eine grofse Zahl glänzender Lichtlinien enthält, und somit gewissermafsen den complementären Anblick des Sonnenspectrums mit den dunkeln Fraunhofer'schen Linien gewährt. Jedes Funkenspectrum aber ist als Uebereinanderlagerung zweier prismatischen Bilder anzusehen, deren eines die Lichtlinien des glühenden Metalls der Polenden enthält, während das andere die hellen Linien zeigt, welche dem Gase im glühenden Zustande eigen sind, in welchem der Funke überspringt. Die Vertheilung der Linien, sowohl im Spectrum von Blei, einer Legirung von 1 Theil

(1) Pogg. Ann. XCIV, 141, aus dem Vetensk. Acad. Handlingar, 1853; Phil. Mag. [4] IX, 327; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIX, 242. — (2) Jahresber. f. 1851, 208; f. 1852, 215.

Absorption und Emission des Lichtes. Blei auf 4 Theile Zinn, dem von Zinn, einer Legirung von 6 Theilen Zinn auf 1 Theil Zink, von Zink, Cadmium, Wismuth, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Antimon, Arsenik, Schwefeleisen und Schwefelblei, als auch in dem Farbenbilde von glühender Luft, von Sauerstoffgas, Kohlensäure, Stickstoffoxydgas und Wasserstoffgas hat Angström durch Abbildungen veranschaulicht. Kohlenwasserstoffgas (CH) zeigte die nämlichen Linien, wie reines Wasserstoffgas, Stickgas die nämlichen, wie atmosphärische Luft. — Im Spectrum der Metalle kommen die Linien meist truppweise vor, bei Blei z. B. vorzugsweise im gelben und blauvioletten Felde, bei Zink im rothen und blauen. Im Allgemeinen scheinen sich bei den leicht schmelzbaren Metallen die Linien mehr auszubreiten. Gold und Silber haben eine gemeinsame Linie im Grünen. Schon Wheatstone hatte bemerkt, dafs, wenn die Polenden aus verschiedenen Metallen bestehen, das Spectrum die Lichtlinien beider Metalle enthält. Angström fand, dafs bei Anwendung von Legirungen zwar manche Linien der Componenten fehlten, oder doch weit schwieriger auftraten, dafs aber niemals andere Linien zu sehen waren, als die den beiden Componenten angehörigen.

Bezüglich der Gase ist bemerkenswerth, dafs die meisten hellen Linien beim Sauerstoffspectrum im blauen und violetten Felde, beim Stickstoffspectrum im grünen und gelben, beim Wasserstoffspectrum im rothen Felde sich befinden. Angström setzt diese Thatsachen mit der chemischen Wirksamkeit der verschiedenen Farbenstrahlen des Spectrums in Beziehung; insbesondere ist er der Ansicht, dafs der Sauerstoff vorzugsweise solche Oscillationen anzunehmen vermöge, welche der blauen und violetten Farbe angehören, und darum auch die Verbrennung der meisten Körper in Sauerstoff mit blauer Flamme geschehe. — Um zu erklären, dafs selbst mäfsige Erhitzung entschiedene chemische Wirksamkeit hervorzurufen vermöge, weist Angström auf analytischem Wege nach, dafs allein durch Vergröfserung

der Amplitude, wo die Quadrate der Verschiebungen der Molecüle noch mit in Rechnung gezogen werden müssen, Oscillationen höherer Ordnung hervorgerufen werden können. Absorption und Emission des Lichtes.

Wir haben noch eines Versuchs zu erwähnen, welchen Angström, wie uns scheint, mit Unrecht als ein *experimentum crucis* gegen Doppler's (1) Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne ansieht. Bei der grofsen Geschwindigkeit, mit welcher der electrische Funke den Abstand zwischen den beiden Polenden durcheilt, glaubt Angström, es müsse dessen Farbe sich ändern, je nachdem sein Weg in gerader Verlängerung der Gesichtslinie des Beobachters, oder mehr und mehr gegen dieselbe geneigt liege; und namentlich müssen die von beiden Polenden entgegengesetzt gehenden Funken verschieden gefärbt und mithin die betreffenden hellen Linien am oberen und unteren Rande gegen einander verschoben sein. Es zeigte aber die Beobachtung Nichts der Art, und uns scheint es, als ob diefs auch nicht zu erwarten sei, da nicht eine stetig oscillirende Moleculargruppe den Ort ändert, wie bei Doppler's Theorie vorausgesetzt wird, sondern in den Gasen wenigstens immer andere und andere Theilchen in's Glühen gerathen und dem Beobachter Licht zusenden.

W. Thomson (2) bemerkt, dafs man in Pouillet's Bestimmung der in einer Secunde auf einen Quadratfufs der Erdoberfläche einstrahlenden Wärmemenge, nämlich 0,06 Wärmeeinheiten, was äquivalent ist mit 83 Fufspfunden, zugleich den mechanischen Werth der Lichtbewegung habe in einem prismatischen Raume, welcher einen Quadratfufs als Grundfläche und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes zur Höhe habe. Der mechanische Werth einer Cubikmeile Sonnenlicht berechnet sich danach zu 12050 Fufspfunden, oder gleich einer Pferdekraft Dichte des Lichtäthers.

(1) Pogg. Ann. LXVIII, 1. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 36.

Dichte des Lichtäthers.

während einer Drittelminute. Kennte man die Schwingungsgeschwindigkeit der Aethertheilchen, so könnte man die Dichte des Aethers ableiten, indem, wie Thomson bezüglich geradelinig- und circular-polarisirten Lichtes näher nachweist, der mechanische Werth in einem bestimmten Raume in jedem Falle kleiner ist, als das Product der Masse in das Quadrat der gröfsten Geschwindigkeit, welche die Theilchen in den verschiedenen Phasen ihrer Schwingungsbewegung annehmen. Unter der Voraussetzung, dafs diese Geschwindigkeit nicht mehr, als $1/_{50}$ von derjenigen des Lichtes betrage, findet Thomson das Gewicht eines Cubikfufses Lichtäther gleich nicht weniger als $\frac{1}{1560 \cdot 10^{17}}$ Pfund, einer Cubikmeile nicht weniger als $\frac{1}{1060 \cdot 10^{4}}$ Pfund. Der genannte Mathematiker bemerkt, dafs der Aether jedenfalls weit dichter sei, als die atmosphärische Luft nach Boyle's Gesetz im interplanetaren Raum sein würde; ferner, dafs die ganze Masse des unser Planetensystem erfüllenden Aethers klein sei gegen diejenige eines Planeten.

Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln.

Beer (1) ist durch eine in Moigno's Cosmos (erste Decemberlieferung 1853) niedergelegte Ansicht Babinet's veranlafst worden, auf seine im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilten Entwicklungen über das Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln zurückzukommen. Die Controverse besteht darin, dafs Beer die bekannten Aberrationsphänomene und die Versuchsresultate Fizeau's aus der Annahme theoretisch zu begründen suchte, dafs der in einem durch den freien Aether bewegten Mittel enthaltene Lichtäther zwar auch bewegt werde, aber mit einer geringeren Geschwindigkeit, als der aufserhalb befindliche. Er gelangte zu dem alle Erscheinungen erklärenden Verhältnifs beider Geschwindigkeiten $v : \frac{n^2-1}{n^2} . v$, wo n den absoluten Brechungs-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 428. — (2) Jahresber. f. 1854, 120.

coëfficienten des Mittels bezeichnet, und nannte $\frac{n^2-1}{n^2}$ den Correptionscoëfficienten. Babinet dagegen verwirft diese Betrachtungen darum gänzlich, weil er der Meinung ist, dafs in einem Mittel vom Brechungscoëfficienten n, wo die in der Raumeinheit enthaltene Aethermasse mit n^2 zu bezeichnen ist, ein Theil 1 dieser Masse sich wie freier Aether verhalte und ruhend bleibe, während der complementäre Antheil n^2-1 die volle Geschwindigkeit des bewegten Mittels theile. Beer bemerkt, dafs beide Annahmen zu demselben Endergebnifs führen, dafs sie aber beide wohl nur als Hülfsvorstellungen gelten können. Es sei wohl am Wahrscheinlichsten, dafs sich während der Bewegung eines Körpers in der von ihm eingeschlossenen Aethermasse sämmtliche zwischen 0 und v gelegene Geschwindigkeiten vorfinden, dafs demzufolge in dieser Aethermasse und in dem dem Körper zunächst angrenzenden Aether Strömungen vor sich gehen, ähnlich etwa, wie man nicht umhin könne, solche Strömungen in der Flüssigkeitsmasse anzunehmen, welche sich in und an einem durch Wasser geschwenkten Schwamme befindet. — Ueber einen Gegenstand, welcher der Natur der Sache nach auf dem Boden der Hypothese steht, sollte eine Ansicht, welche zu keinem Widerspruch mit den Erscheinungen führt, auf keinen Fall in so absprechender Weise beurtheilt werden, wie diefs in oben citirter Stelle des Cosmos mit Bezug auf Beer's Entwicklungen geschehen ist.

Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln.

Challis (1) bewies den folgenden, auf die Aberration des Lichtes bezüglichen Satz: die Richtung des Instrumentes, mit welchem man den Lichtstrahl aufnimmt, fällt mit der wirklichen Richtung des Strahles zu der Zeit zusammen, welche dem Augenblick der Beobachtung um denjenigen Zeitraum voranging, welchen das Licht brauchte, um von dem leuchtenden Körper zum Beobachter zu gelangen.

Aberration des Lichtes.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 480.

Beugung des Lichtes.

Quet (1) hat mit Bezug auf eine Arbeit von Brougham (2), welche in diesen Berichten erwähnt wurde, eine Untersuchung über die Beugung des Lichtes durch den Rand eines oder zweier Schirme angestellt, welche zugleich die Abweichungen des Experimentes von der Theorie, welche Young von diesen Erscheinungen gab, dem Mafs nach ergeben hat. Der letztere Physiker war bekanntlich der Ansicht, dafs die Beugungsfransen durch Zusammenwirken des directen Lichtes mit dem an dem geraden Rande des Schirmes unter sehr schiefer Incidenz reflectirten entstünden; aber Fresnel hatte bereits gezeigt, dafs die Messungen mit dieser Erklärung, obgleich sie in der That zu Fransen führt, welche in hyperbolischen Flächen verlaufen, nicht genau übereinstimmen. Quet giebt nun an, gefunden zu haben, dafs die Gangunterschiede da, wo die hellen und dunkeln Fransen entstehen, wo sie also eine gerade oder ungerade Anzahl halber Wellenlängen betragen müssen, nach Young's Theorie constant um $1/8$ Wellenlänge gröfser sein würden. Ein ganz ähnlicher Satz ergiebt sich nach Quet für den Fall zweier Schirme für die Strahlen, welche vom ersten Schirm direct kommen, und diejenigen, welche am Rande des zweiten reflectirt würden. Ferner beschreibt Quet einen Versuch, welcher als einfaches *experimentum crucis* gegen Young's Theorie dienen soll, ohne Messung und Rechnung zu erfordern. Wenn man nämlich hinter den ersten Schirm noch einen zweiten in den Schatten des ersten stellt, so entstehen nach Quet sehr scharfe Fransen, welche aber verschwinden, wenn man den zweiten Schirm um seine geradelinige Kante als Axe dreht. Nach Young's Theorie müfsten dieselben, wie Quet bemerkt, auch dann noch vorhanden sein, da aufserhalb des Schattens des zweiten Schirmes die Strahlen, welche vom Rand des er-

(1) Compt. rend. XLI, 330; Instit. 1855, 296; im Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 157. — (2) Jahresber. f. 1853, 158.

sten direct kommen, und die, welche am zweiten eine Reflexion erleiden, sich nach wie vor kreuzen müfsten. Beugung des Lichtes.

Quet giebt ferner noch folgenden Satz als Resultat seiner Untersuchung: Wenn ein Schirm mit geradelinigem Rande einen Theil des von einem leuchtenden Puncte ausgehenden Lichtes auffängt, so befinden sich alle in gleichem Abstand vom Rande vorübergehenden Strahlen in gleicher Phase, ihre Intensität verhält sich nahezu umgekehrt wie das Quadrat des Bogens, welcher sie von der Schattengrenze trennt. Quet bemerkt, dafs durch Anwendungen dieses Satzes viele der langwierigen Rechnungen Fresnel's unnöthig würden, auch daraus ohne Weiteres folge, dafs im geometrischen Schatten selbst keine Fransen vorhanden sein könnten.

Bridge (1) hat den Vorschlag gemacht, Gitter für die Beobachtung der Beugungsspectra photographisch darzustellen und zu vervielfältigen.

Interferenz des Lichtes.

Billet (2) kündigt an, dafs er Mittel gefunden habe, die Interferenzerscheinungen in gröfserer Vollkommenheit darzustellen. Die Erörterung dieser Hülfsmittel selbst verschieben wir bis zu vollständigerer Publication.

Potter (3) hat Untersuchungen über die Interferenz des Lichtes in der Nachbarschaft von Brennlinien und über die Erscheinung des Regenbogens angestellt, welche in ihm unter Anderem die Ueberzeugung befestigten, dafs die mittlere Franse bei dem bekannten Spiegelinterferenzversuch eine dunkle und nicht eine helle sei, „wie der verstorbene Arago und Airy in Uebereinstimmung mit der Wellentheorie des Lichtes versichern.“

Interferenzlinien im Glimmer.

Haidinger (4) hat eine Interferenzerscheinung ausführlich besprochen, welche als ein System von concentrischen Kreisen an einem Glimmerblättchen auftritt, wenn

(1) Phil. Mag. [4] X, 251. — (2) Compt. rend. XLI, 896; Instit. 1855, 306. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 321. — (4) Wien. Acad. Ber. XIV, 295; Pogg. Ann. XCVI, 453; Instit. 1855, 47.

Interferenzlinien im Glimmer. man dasselbe horizontal legt und das Licht einer gesalzenen Weingeistflamme durch ein unter 45° geneigtes durchsichtiges Glasplättchen auf den Glimmer senkrecht herabwirft, während man gleichzeitig vertical herab durch das Glasplättchen auf den Glimmer schaut. Das Centrum der Erscheinung ist die Horizontalprojection des Auges. Es ist diese Beobachtung nur eine andere Form der früher von Haidinger (1) im Glimmer gesehenen parallelen Interferenzlinien. Der genannte Forscher ergreift diese Gelegenheit, sich über verschiedene Arten von Interferenzerscheinungen, von welchen er die kreisförmigen Interferenzlinien in zwei Klassen, *Berührungsringe* und *Plattenringe*, eintheilt, zu verbreiten.

Newton'sche Farbenringe. Plateau (2) beschreibt ein Verfahren, welches geeignet ist, die Newton'schen Farbenringe in dünnen Flüssigkeitsschichten in sehr schöner Weise hervorzurufen. Eine etwa 1 Liter haltende Flasche wird zu zwei Drittel mit Baumöl gefüllt und hierzu vorsichtig etwas Alkohol gesetzt und dann das Ganze in eine Schale gegossen. Indem der Alkohol seines geringeren specifischen Gewichtes wegen in Blasen aufsteigt, welche sich dann in sehr dünner Schichte auf der Oeloberfläche ausbreiten, bilden diese Blasen Centra für die Farbenringe, wenn man das Auge so hält, dafs es das reflectirte Licht des Himmels aufnimmt. Die Ringsysteme, welche so nacheinander entstehen und vergehen, wachsen bis zu 2 Centimeter Durchmesser an. Um alles durchgelassene Licht abzuhalten, wendet man am Besten eine Glasschale an, welche man auf einen mattschwarzen Grund aufsetzt. Bezüglich der besonderen von Plateau empfohlenen Vorsichtsmafsregeln und Anwendung weiterer Hülfsmittel zur Vervollkommnung dieses schönen Versuches verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Es ist Plateau gelungen, indem er aus einem Alkoholreservoir mittelst

(1) Jahresber. f. 1849, 102. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 610, aus Cosmos III, 191.

eines fein ausgezogenen Hebers in ein unter das Oelniveau tauchendes, mit feiner umgebogener Spitze versehenes Röhrchen tropfenweise Alkohol leitete, Ringsysteme von 5 Centimeter Durchmesser zu bilden, welche bei dem constanten mäfsigen Alkoholzuflufs sich mehrere Stunden lang in gleichem Zustande behaupteten. Newton'sche Farbenringe.

Ein Mittel, die Newton'schen Farbenringe auf Papier zu fixiren, hat Carrère (1) angegeben. Es besteht darin, dafs man einige Tropfen einer Auflösung von Asphalt in einer Mischung von Benzol und Naphtha auf Wasser träufelt, oder dafs man frisch bereitete, noch warme Tinte, worin Zucker das leimende Princip ist, an der Luft stehen läfst, und diese Flüssigkeiten aus einem am unteren Ende mit einem Hahnen versehenen trichterförmigen Gefäfse sehr langsam ablaufen läfst, nachdem man anfänglich in dasselbe auf einem Tischchen ein Blatt Papier horizontal unter dem Spiegel der Flüssigkeit angebracht hat. Die langsam herabsinkende irisirende Schichte legt sich auf das Papier und trocknet nachher mit Beibehaltung der Farben auf demselben auf. Carrère räth, der ersteren Flüssigkeit etwas Caoutchouc zuzusetzen, und bei Anwendung der Tinte Fliefspapier anzuwenden, welches aber nachträglich geleimt werden müsse.

Beer (2) sowohl als Haidinger (3) haben sich nochmals über einen oft beregten Gegenstand (4), die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes, ausgesprochen. Der Erstere entwickelt in klarster Weise, dafs eben so viel oder eben so wenig als aus den Absorptions-, auch aus den Fortpflanzungsverhältnissen des Lichtes in doppelbrechenden Medien über den fraglichen Gegenstand geschlossen werden könne; dafs, wenn man diese Verhältnisse als bedingt ansehe durch die Eigenschaften des Aethers in Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

(1) Compt. rend. XLI, 1046; Instit. 1855, 440. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 6. — (3) Wien. Acad. Ber. XV, 86. — (4) Jahresber. f. 1849, 106; f. 1852, 150; f. 1854, 184.

Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Richtung der Oscillation, der Schlufs nicht abzuweisen sei, dafs die Schwingungen rechtwinkelig auf der Polarisationsebene stehen, wie Fresnel diefs annahm; dafs aber, wenn man jene Verhältnisse sich dagegen unter dem vorzugsweisen Einflusse der Qualitäten des Aethers in der auf der Schwingung rechtwinkeligen Richtung denke, — eine Supposition, deren Unstatthaftigkeit sich keineswegs mathematisch deduciren lasse — man die Schwingungen in der Polarisationsebene selbst anzunehmen gezwungen wäre. Aufserdem weist Beer noch nach, dafs aus der Annahme tessularer Anordnung des Aethers, einer Annahme, welche doch an und für sich Wahrscheinlichkeit habe, die Gesetze der Fortpflanzung, wie der Absorption, wie sie aus den Erscheinungen fliefsen, nur dann sich auf eine einfache Weise theoretisch entwickeln lassen, wenn die Schwingungen rechtwinkelig zur Polarisationsebene gedacht werden. — Haidinger hat, ohne auf jene von Beer aufgestellte Alternative einzugehen, den früher schon (1) beigebrachten, aus den Absorptionserscheinungen geschöpften Beweis dafür, dafs die Schwingungen des Lichtes rechtwinkelig auf der Polarisationsebene stehen, reproducirt. Der Beweis hat jedoch dadurch, dafs Haidinger nur die zu diesem Zwecke auch vollkommen ausreichenden Absorptionsverhältnisse am Turmalin zu Grunde legte und die Complication durch den Pleochroïsmus umging, eine entschieden einfachere und leichter zu übersehende Gestalt angenommen. Die Lücke, welche Beer, wie oben bemerkt, in dieser Beweismethode gefunden, ist unausgefüllt geblieben; wenn es auch sein mag, dafs beide Physiker im Grunde gleiche Ueberzeugung hegen.

Brechung und Farbenzerstreuung. Refractometer.

C. F. Bernard (2) hat noch einige nachträgliche Bemerkungen über sein Refractometer (3) mitgetheilt. Die Fehlergrenze des Verfahrens bestimmt er so, dafs bei einer

(1) Jahresber. f. 1854, 134; auch Pogg. Ann. XCVI, 287; Sill. Am. J. [2] XXI, 125; Phil. Mag. [4] XI, 246. — (2) Compt. rend. XLI, 580; Instit. 1855, 364. — (3) Jahresber. f. 1854, 137.

Incidenz von 50° und bei Anwendung von einer Platte von 1mm Dicke die Summe der Fehler sich nicht bis auf 0,004 des Brechungscoëfficienten belaufen könne. — Bernard beschreibt aufserdem eine etwas abgeänderte Methode, bei welcher insbesondere die Mikrometerschraube entbehrlich wird. Es ist in diesem Falle im Illuminator ein Glasmikrometer, in Zehntel Millimeter eingetheilt, angebracht, dessen centrale Linie von dem Verticalfaden des Beobachtungsfernrohrs gedeckt ist. Dreht man das durchsichtige Plättchen, nachdem es auf die gewöhnliche Art befestigt wurde, um einen Winkel α_1, so dafs der n^te Strich rechts, hierauf um einen Winkel $-\alpha_1$ nach der entgegengesetzten Seite, so dafs der n^te Strich links mit dem Faden des Fernrohrs zur Coïncidenz kommt, nimmt dann den Mittelwerth α dieser Winkel und bestimmt endlich für eine gleiche Verschiebung den Werth von α' an einer Substanz, deren Brechungscoëfficient n' bekannt ist, so hat man: Refractometer.

$$n = \frac{\sqrt{(1-P)^2 \sin^2\alpha + \cos^2\alpha}}{1-P}\text{; worin } P = \frac{e' \sin\alpha'}{e \sin\alpha} Q;\ Q = 1 - \frac{\cos\alpha'}{\sqrt{n'^2 - \sin^2\alpha'}}$$

e und e' sind die Dicken beider Platten. Vorzüglich förderlich hält Bernard dieses abgeänderte Verfahren für die Bestimmung der Brechungscoëfficienten von Flüssigkeiten, bei welchen man durch Parallelplatten geschlossene Tröge von constanter Dicke anwenden könne und nur die verschiedenen Winkel α für die gleiche Versetzung der Mikrometerstriche zu bestimmen wären.

Haidinger (1) hat aus einer dicken Platte von brasilianischem Glimmer ein gleichseitiges Prisma von 7 Linien Seite schleifen lassen, um daran eine directe Messung der Brechungscoëfficienten vorzunehmen. Der brechende Winkel enthielt 59° 58'. Die beiden mittleren Brechungscoëfficienten ergaben sich 1,581 und 1,613. Von diesen ist jedoch nur Brechungscoëfficienten.

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 330; Pogg. Ann. XCV, 493; Instit. 1855, 48.

Brechungscoëfficienten. der erstere sicher einer der drei Hauptbrechungscoëfficienten. Aus dem Axenwinkel des Glimmers (68° in der Luft) würde der gröfste Brechungscoëfficient = 1,930 folgen.

Haidinger (1) bestimmte auch die Brechungscoëfficienten des Pennins, indem er eine scharfe Rhomboëderkante als brechende Kante wählte und die zwei anstofsenden Flächen mit Glasplättchen bedeckte. Der brechende Winkel war 67° 24′ grofs. Die beiden Brechungscoëfficienten des ordinären und extraordinären Strahles fand Haidinger = 1,575 und 1,576, welche freilich kaum als verschieden angesehen werden können. In der That nahm man auch mit unbewaffnetem Auge nur Ein Brechungsbild wahr, und es bedurfte der Anwendung eines Turmalins in den beiden Hauptlagen, um die beiden Strahlen zu sondern.

Wellenlängen des ultravioletten Lichtes. Es ist namentlich seit den Untersuchungen über Fluorescenz bekannt, dafs das prismatische Spectrum bei Anwendung von Bergkrystallprismen in dem ultravioletten Theil noch in merklicher Intensität erhalten wird, wo bei Anwendung von Glasprismen kein Lichteindruck mehr wahrzunehmen ist. Namentlich dann wird dieser Theil des Spectrums deutlich sichtbar, wenn man ihn aus dem mittelst eines Quarzprisma entworfenen Farbenbilde durch einen Schirm mit Spalte isolirt und durch ein Fernrohr aus Quarzlinsen mit vorgesetztem zweitem Quarzprisma betrachtet. Die Fraunhofer'schen Linien setzen sich in diesen Theil des Farbenbildes fort und sind schon von verschiedenen Beobachtern wahrgenommen und benannt worden. Esselbach (2) hat die Wellenlängen, welche dem Orte dieser Linien entsprechen, nach einer eigenthümlichen, sinnreichen Methode bestimmt, indem er sich dabei eines von Talbot (3) beschriebenen Interferenzphänomens bediente. Bedeckt man mit einem dünnen durchsichtigen Plättchen

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 380; Pogg. Ann. XCV, 620; Instit. 1855, 48. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 757. — (3) Pogg. Ann. XLII, 284.

die Hälfte der Ocularlinse des Fernrohrs, durch welches man das Spectrum betrachtet, so erscheint dasselbe von einem System gleichabständiger dunkeler Linien durchschnitten, hervorgegangen aus der Interferenz der neben dem Plättchen vorbei und durch dasselbe gegangenen Strahlen. Mit der Dicke des Plättchens wächst ihre Zahl und Feinheit. Wellenlängen des ultravioletten Lichtes.

Ist a die Dicke des Plättchens, sind λ_1 und λ_2 die Wellenlängen zweier Farbenstrahlen in der Luft, n_1 und n_2 ihre Brechungscoëfficienten in dem Plättchen und m der Gangunterschied der beiden Hälften des Strahlenbündels von der Wellenlänge λ_1, so ist

$$\frac{a}{\lambda_1} - \frac{a}{n_1 \lambda_1} = m$$

Für jeden hellen Streif, welcher zwischen zwei dunkeln sichtbar bleibt, mufs m eine ganze Zahl sein, für die unmittelbar benachbarten hellen Streifen um eine Einheit gröfser oder kleiner. Wenn daher zwischen den Strahlen von der Wellenlänge λ_1 und λ_2 die Zahl der Streifen p ist, so hat man

$$\frac{a}{\lambda_2} - \frac{a}{n_2 \lambda_2} = m + p$$

Aus der Abzählung der Streifen zwischen zwei Strahlen, deren Wellenlängen und Brechungscoëfficienten bekannt sind (Esselbach wählte C und H und die Fraunhofer'schen Wellenlängen), kann man die Constanten a und m berechnen und dann durch weitere Abzählungen zu den unbekannten Wellenlängen anderer Strahlen fortgehen, vorausgesetzt, dafs man deren Brechungscoëfficienten auf anderem Wege zu bestimmen weifs. Um letzteres leicht auszuführen, wählte Esselbach ein Interferenzplättchen aus Quarz, senkrecht zur Axe geschnitten. Es folgen hier die Resultate Esselbach's, worin auch zur Vergleichung die Rudberg'schen Brechungscoëfficienten des ordentlichen Strahles im Quarz, sowie die nach der Näherungsformel von Cauchy

Wellenlängen des ultravioletten Lichtes.

$$n_2 - n_1 = c\left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}\right)$$

berechneten Wellenlängen enthalten sind. c wurde aus Fraunhofer's Werthen für die Linien C und H berechnet :

Linie	Brechungscoëfficient		Wellenlängen		
	nach Esselbach	nach Rudberg	nach Esselbach	nach Fraunhofer	nach Cauchy's Formel
B	1,5414	1,5409	0,0006874	0,0006878	0,0006960
C	1,5424	1,5418	—	6564	—
D	1,5446	1,5442	5886	5888	5819
E	1,5476	1,5471	5260	5260	5233
F	1,5500	1,5496	4845	4843	4839
G	1,5546	1,5542	4287	4291	4278
H	1,5586	1,5582	—	3929	—
L	1,5605	—	3791	—	3824
M	1,5621	—	3657	—	3741
N	1,5646	—	3498	—	3532
O	1,5674	—	3360	—	3383
P	1,5690	—	3290	—	3307
Q	1,5702	—	3232	—	3243
R	1,5737	—	3091	—	3108

In Bezug der Wellenlängen ist das Intervall, welches das Ultraviolett zufügt, geringer, als sich nach seiner prismatischen Ausbreitung erwarten liefse. Durch das Ultraviolett des electrischen Kohlelichts würde etwa noch eine Octave hinzukommen. Schliefslich macht Esselbach darauf aufmerksam, dafs die Methode der Linienzählung zur Bestimmung von Brechungscoëfficienten solcher Strahlen dienen könne, deren Wellenlängen bekannt seien.

Helmholtz (1) hat an diese Messungen von Esselbach eine Vergleichung der Lichtwellenlänge und Tonintervalle angeknüpft, welche insofern von Interesse ist, als daraus deutlich hervorgeht, wie gering die von mancher Seite so sehr urgirte Analogie zwischen Ton- und Farbenempfindung ist. In der Gegend des Gelb und Grün sind die Farbenübergänge so rasch, dafs sämmtliche Uebergangsstufen zwischen Gelb und Grün in das Intervall eines

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 760.

kleinen halben Tones zusammengedrängt sind; an den Enden des Spectrums gewahrt das Auge in Intervallen einer kleinen oder selbst einer grofsen Terz kaum eine Farbenänderung.

Wellenlängen des ultravioletten Lichtes.

Ton	Wellenlänge		Entsprechende Farbe.	Fraunhofer'sche Linien mit ihrer Wellenlänge.
	c = 1	G = 7617		
Fis	$\frac{64}{45}$	8124	Ende des Roth	A 7617
G	$\frac{4}{3}$	7617	Roth	
Gis	$\frac{32}{25}$	7312	Roth	B 6878
A	$\frac{6}{5}$	6771	Roth	
B	$\frac{10}{9}$	6347	Rothorange	C 6564
H	$\frac{16}{15}$	6094	Orange	
c	1	5713	Gelb	D 5888
cis	$\frac{24}{25}$	5217	Grün	E 5260
d	$\frac{8}{9}$	5078	Grünblau	
es	$\frac{5}{6}$	4761	Cyanblau	F 4843
e	$\frac{4}{5}$	4570	Indigblau	
f	$\frac{3}{4}$	4285	Violett	G 4291
fis	$\frac{32}{45}$	4062	Violett	
g	$\frac{2}{3}$	3808	Ueberviolett	H 3929
gis	$\frac{16}{25}$	3656	Ueberviolett	
a	$\frac{3}{5}$	3385	Ueberviolett	M 3657
b	$\frac{5}{9}$	3173	Ueberviolett	
h	$\frac{8}{15}$	3047	Ende des Sonnenspectrum	R 3091

Zusammensetzung der Spectralfarben.

Helmholtz (1) hat eine Untersuchung über die Zusammensetzung der Spectralfarben bekannt gemacht, welche sich an seine frühere Arbeit (2) über denselben Gegenstand, sowie an eine theoretische Untersuchung von Grafsmann (3) anschliefst. Der Apparat, dessen sich Helmholtz bediente, war im Wesentlichen folgender: Ein Heliostat warf einen horizontalen Sonnenstrahl in's verfinsterte Zimmer, welcher, nachdem er eine enge Spalte durchdrungen, in gröfserem Abstande von derselben auf ein Prisma fiel, das seinerseits dicht vor dem achromatischen Objectivglas eines Fernrohrs stand. Ein zwischen Prisma und Objectivglas aufgestellter Schirm fing alles fremdartige Licht weg und liefs nur die

(1) Pogg. Ann. XCIV, 1; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 70; Arch. ph. nat. XXIX, 242. — (2) Jahresber. f. 1852, 126 u. 131. — (3) Jahresber. f. 1853, 176.

Zusammensetzung der Spectralfarben.

Strahlen des Spectrums durch, welche sich im Brennraume des Objectivs zu einem scharf begrenzten prismatischen Bilde der hellen Spalte vereinigten. An dieser Stelle war ebenfalls ein Schirm angebracht mit zwei Spalten, welche durch mikrometrische Bewegung enger oder weiter gemacht und beliebig einander genähert werden konnten. Die Oculargläser des Fernrohrs waren entfernt, und die Strahlen, welche die beiden Spalten durchdrangen, fielen auf eine zweite achromatische Linse von kürzerer Brennweite, als das Objectivglas des Fernrohrs. Sie entwarfen hinter der Linse ein Bild des zwischen Prisma und Objectivglas aufgestellten Diaphragma; der Farbenton dieses auf einem weifsen Papierblatte aufgefangenen Bildes zeigte die Mischfarbe aus jenen beiden Strahlen.

Um des Autors Resultate richtig zu verstehen, mufs seine nähere Präcisirung der Farbenterminologie vorangeschickt werden. *Violett* nennt Helmholtz die Uebergangsstufe des Blau in Roth, in welcher ersteres überwiegt, im Spectrum von G bis H oder l; mit *Purpur* bezeichnet er die Uebergangsfarben zwischen dem Violett und dem Roth an den Enden des Spectrums, welche mit Weifs gemischt Rosenroth geben. Das *Blau* rechnet er von F bis G und nennt das weniger brechbare Blau, welches das erste Drittel dieses Raumes einnimmt, *Cyanblau*, die beiden andern Drittel *Indigblau*. Newton hatte zwar das erstere *Coeruleum*, Grafsmann dasselbe entsprechend *Himmelblau* genannt; nach Helmholtz aber ist das Himmelblau ein mit Weifs vermischtes Indigblau, weil es mit reinem Gelb (dem des chromsauren Bleioxyds) durch Spiegelung gemischt, schwach-röthliches Weifs als Mischfarbe giebt und keineswegs das schwach-grünliche Weifs, welches die weniger brechbaren blauen Strahlen geben. Das *Grün* (Farbe des arsenigs. Kupferoxyds) rechnet Helmholtz von b bis E; als reines *Gelb* einen Streifen, welcher dreimal so weit von E als von D absteht; die Gegend der Linie D, wo noch das Gelb überwiegt, nennt er *Goldgelb*, dieses geht zwischen

C und D, wo Roth überwiegt, in *Orange* über, *Roth* nimmt den Rest des weniger brechbaren Spectrums ein. Dem einfachen äufsersten Roth entspricht der Farbenton des Zinnobers, der des Carminpulvers nähert sich schon dem Purpur. Zusammensetzung der Spectralfarben.

Im Gegensatz zu dem Ergebnifs der früheren Untersuchung, in welcher Helmholtz nur Indigblau und Gelb als wahre Complementärfarben erkannt hatte, erhielt er, wenn auch nicht eben so leicht, Weifs aus der Mischung folgender Farbenpaare:

Violett	Grünliches Gelb
Indigblau . . .	Gelb
Cyanblau . . .	Goldgelb
Grünliches Blau . .	Roth,

so dafs das Grün die einzige Farbe ist, welche im Spectrum keine complementäre findet. Um Weifs zu geben, mufs es mit Purpur, also mit noch zwei Spectralfarben, Roth und Violett, gemischt werden.

Schwierigkeiten der Composition zu Weifs erwuchsen aus der für beide Componenten ungleichen Anpassung des Auges, wefshalb denn auch Indigblau und Gelb, Cyanblau und Goldgelb sich am Leichtesten mischten, weil bei diesen Componenten der Unterschied der Brechbarkeit am Kleinsten ist. Bei manchen Compositionen, z. B. bei Grünlichblau mit Roth, ist das Auge besonders empfindlich für ein kleines Uebergewicht in der Stärke des einen Tones, und das Feld erscheint in diesem Falle fast immer fleckig und in beiden Farben alternirend. Auch zeigte sich, was schon Purkinje bemerkte, dafs die Seitentheile der Netzhaut eine andere relative Empfindlichkeit für Farbentöne besitzen, als der centrale Fleck. Waren Grünblau und Roth so zu Weifs verbunden, dafs das Roth um ein Geringes überwog, so wurde die helle Stelle sogleich entschieden grün, wenn ein neben derselben liegender Punct des weifsen Papiers fixirt wurde. Um bei der genannten Mischung das Weifs unzweideutig zu erkennen, mufs man entweder die Licht-

Zusammensetzung der Spectralfarben.

stärke überhaupt bedeutend schwächen, oder den Papierschirm etwas aufserhalb der Brennweite der zweiten Linse rücken, so dafs der gemischte Streif beiderseits von den Componenten gesäumt erscheint. Wie Helmholtz selbst bemerkt, sind diefs übrigens Mafsregeln, welche die Entdeckung schwacher Beimischungen zu Weifs erschweren.

Mittelst Beugungsbildern der mit den beiden Componenten gefärbten Doppelspalte mafs Helmholtz die Wellenlängen der Complementärfarben, und fand in Milliontheilen des Pariser Zolls:

Farbe	Wellenlänge	Complementärfarbe	Wellenlänge	Verhältnifs der Wellenlängen
Roth . .	2425	Grünblau	1818	1,334
Orange .	2244	Blau	1809	1,240
Goldgelb .	2162	Blau	1793	1,206
Goldgelb .	2120	Blau	1781	1,190
Gelb . .	2095	Indigblau	1716	1,221
Gelb . .	2085	Indigblau	1706	1,222
Grüngelb .	2082	Violett	von 1600 ab	1,301

Das Verhältnifs der Wellenlängen complementärer Componenten schwankt zwischen dem der Quarte und der kleinen Terz, am Kleinsten ist es für Goldgelb und Blau. — Merkwürdig ist die Vertheilung der complementären Farben im Spectrum. Während das Goldgelb ziemlich weit vom äufsersten Roth absteht, liegen ihre complementären Farben Grünlichblau und Cyanblau dicht neben einander; während das äufserste Violett und das Indigo einen breiten Raum im Spectrum einnehmen, finden sich ihre Complemente grünliches Gelb und reines Gelb nur in ganz schmalen Streifen. An der Grenze des Grün, sowohl nach dem Gelb, als nach dem Blau hin, sind die Uebergänge in der Färbung so rasch, dafs sie bei geringer Vergröfserung des Spectrums ganz zu fehlen scheinen, so dafs das Grün scheinbar einerseits an röthliches Orange, andererseits an Himmelblau anstöfst.

Zwei complementäre Farben gehen im Allgemeinen nicht in gleicher Lichtstärke in Weifs ein. Um das Ver-

hältnifs auszumitteln, mafs Helmholtz, nachdem das Weifs in möglichster Vollkommenheit hergestellt war, die Breite des Spaltes, durch welchen die hellere Farbe drang, verringerte diese Breite dann so weit, bis ein vor das Feld gehaltenes Stäbchen zwei gleich dunkle farbige Schatten entwarf, und mafs die Breite dann auf's Neue. Die beiden Breiten gaben annähernd das Verhältnifs der Helligkeit beider Componenten im Weifs. Die Resultate fielen übrigens, wie diefs nach Dove's (1) Versuchen über die Unterschiede in der Helligkeit von Pigmenten bei verschieden starker Erleuchtung zu erwarten war, bei ungleicher absoluter Lichtstärke verschieden aus. Bei geringerer Lichtstärke traten die brechbareren Farben relativ in's Uebergewicht. Die folgenden Zahlen haben daher nur die Bedeutung approximativer Mittelwerthe :

Zusammensetzung der Spectralfarben.

			bei starkem Licht	bei schwachem Licht
Violett	:	Grüngelb . .	1 : 10	1 : 5
Indigo	:	Gelb . . .	1 : 4	1 : 8
Cyanblau	:	Orange . .	1 : 1	1 : 1
Grünblau	:	Roth . . .	1 : 0,44	1 : 0,44

Freilich sollte hiernach, wenn man zwei Farben bei gröfserer Lichtstärke zu Weifs gemischt hat, und dann das Licht mäfsigt, das weifse Feld sich färben. Helmholtz beobachtete indessen eine solche Färbung nicht und auch die Erklärung, welche er für das Nichteintreffen dieser Consequenz giebt, erscheint nicht vollkommen befriedigend.

Nach obigen Intensitätsmessungen kommt den einfachen Farben ein ungleicher Grad von Sättigung zu. Violett ist am Meisten gesättigt und die übrigen Farben folgen in der nachstehenden Ordnung :

Violett, Indigblau, Roth, Cyanblau, Orange, Grün, Gelb.

Durch die vorstehenden Resultate, insbesondere durch den Nachweis, dafs Weifs nicht nur aus Indigblau und Gelb,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 206.

Zusammensetzung der Spectralfarben.

sondern aus noch andern über das Spectrum symmetrisch vertheilten Componenten erhalten werde, ist die wesentlichste Verschiedenheit, welche zwischen dem Ergebnifs von Helmholtz's erster Untersuchung und der Newton'schen Farbenregel bestand, weggefallen. Indessen weist doch Helmholtz namentlich mit Rücksicht auf die von Grafsmann gegebene theoretische Begründung nach, dafs diese Regel gemäfs den oben mitgetheilten Resultaten modificirt werden müsse. Zunächst können Roth und Violett sich nicht unmittelbar aneinander schliefsen, sondern es müsse Raum für die verschiedenen aus jenen Farben sich mischenden purpurnen Töne, als Complementärfarben dem Grün gegenüber, bleiben. Sodann müssen nach Helmholtz die verschiedenen Farben nicht in gleichem Abstand von einem Pole, sondern in den obigen Intensitätsverhältnissen angemessenen Abständen aufgetragen werden, so dafs die Farben nicht im Kreise, sondern in einer in ihren verschiedenen Theilen ungleich stark gekrümmten Curve geordnet erscheinen. Nach den beiden Enden des Spectrums geben benachbarte Farben Mischungen vom Tone der dazwischenliegenden Farbe und ziemlich gesättigter Färbung; dem entsprechend ist die Curve in diesen Theilen wenig gekrümmt. In der Gegend des Grün geben Töne, welche nicht weit von einander abstehen, wie z. B. Grüngelb und Grünblau, schon ziemlich weifsliche Mischungen; dem entspricht die stärkere Krümmung der Curve.

Um die Ansicht Grafsmann's (1) zu prüfen, wonach die Complementärfarbe zu Grün in den brechbarsten, sogenannten überviolетten Strahlen zu finden sei, welche er mit Berufung auf eine Beobachtung von Hassenfratz für purpurfarbig hält, betrachtete Helmholtz diese Strahlen mittelst des oben beschriebenen Apparates. Bei Anwendung von Prismen und Linsen aus Glas konnte er das

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 178.

überviolette Licht bis zur Liniengruppe p (1), bei Anwendung von Prismen und Linsen aus Quarz (2) aber so weit, als mit Chininlösung präparirtes Papier das Dasein von Strahlen verrieth, auch mit den Augen unmittelbar wahrnehmen. Bei sehr geringer Intensität erschien alles dieses, sonst auch »unsichtbare Strahlen« genannte Licht schwach Violett oder selbst schwach Rosa, bei zunehmender Lichtstärke aber färbte es sich Indigblau, mit immer wachsender Beimischung von Weifs; und zwar gilt diefs gleichmäfsig für die Strahlen von der Linie l an bis an's äufserste Ende des überviolletten Lichtes. Da man in dieser Region eigentlich verschiedene purpurne Töne in allmäligem Uebergange zu Roth zu erwarten geneigt wäre, so untersuchte Helmholtz, ob etwa die Fluorescenz der Netzhaut die Umänderung der Farbe bedinge. Die besondere Anordnung seines Apparates gestattete ihm, Spuren von Fluorescenz noch an Substanzen zu beobachten, an welchen Stokes solche nicht mehr wahrgenommen hatte, wie z. B. an weifsem irdenem Geschirr. Sonnenlicht fiel vom Spiegel des Heliostaten durch eine weite Oeffnung auf eine Quarzlinse, hinter welcher im Abstand der halben Brennweite ein Quarzprisma stand. Das von demselben entworfene Sonnenbild, in der Mitte noch weifs, an den Rändern blau und gelbroth, wurde auf einem Schirm mit breitem Spalt so aufgefangen, dafs der sichtbare violette Rand des Sonnenbildes den Spalt gerade berührte und nur überviolettes Licht durch denselben fiel. Dieses Licht traf in der Entfernung von 4 Fufs auf das zweite Quarzprisma, hinter dem eine Glaslinse von 6 Zoll Brennweite stand. Diese entwarf auf Chininpapier ein sehr schwaches gewöhnliches Spectrum und jenseits des violetten Endes ein blendend helles, blaues Oval, von dem überviolettem Lichte herrührend. Die Netzhaut eines 18 Stunden vorher gestorbenen

Zusammensetzung der Spectralfarben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 169. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 205; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 74; Arch. ph. nat. XXIX, 243.

Zusammensetzung der Spectralfarben.

Mannes, zwischen zwei Glastafeln in jenes ovale Feld gebracht, zeigte deutliche Fluorescenz, schwächer als Papier, Leinwand oder Elfenbein, aber stärker als Porcellan. Die Farbe des dispergirten Lichtes war Weifs mit blaugrünem Scheine. Durch das Prisma betrachtet fehlte dem fluorescirenden Flecke das Roth. Helmholtz glaubt nach den angeführten Erfahrungen den Schlufs ziehen zu können, dafs zu der schwachen Empfindung violetter Farbe, welche die übervioletten Strahlen direct erregen, sich die Wahrnehmung des in der Retina durch Fluorescenz erzeugten, grünlich-weifsen Lichtes zugeselle, und beide Farbenempfindungen vereinigt die weifslich-indigblaue Färbung geben, welche die übervioletten Strahlen darbieten, wenn sie direct gesehen werden.

Brewster (1) hat seine Theorie des Spectrum's (2) — wonach dasselbe aus der Composition dreier einfacher, durch seine ganze Länge gehender Farben: Roth, Gelb und Blau, besteht, deren jede an einer anderen Stelle ihr Maximum erreicht, wonach also auch an jeder Stelle des Spectrums eine gewisse Quantität prismatisch unzerlegbaren weifsen Lichtes vorkommen mufs —, eine Theorie, welche er früher (3) gegen weniger bedeutende Angriffe von Airy, Whewell, Melloni und Draper aufrecht gehalten hatte, nun auch gegen die Kritik von Helmholtz (4) zu vertheidigen gesucht. Auf die Bemerkung des Letzteren, dafs bei Brewster's Versuchen fremdes, aus Zerstreuung in dem optischen Theil des Apparates hervorgegangenes Licht, sowie Contrastwirkung nebenliegender Farben störend eingewirkt habe, bemerkt der englische Physiker, die erstere Fehlerquelle sei von Helmholtz nicht einmal bis zur Wahrscheinlichkeit erhoben, und wenn Contrast nebenliegender Farben das Urtheil in dem Grad beirren könne, wie Helmholtz diefs annehme, könnten unsere Farbenbestim-

(1) Instit. 1855, 381. — (2) Edinb. Trans. XII, 123. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 197. — (4) Jahresber. f. 1852, 130.

mungen in der Natur nicht eher zuverlässig sein, bis man die Gegenstände aus jeder andersfarbigen Umgebung losgelöst und durch eine Spalte betrachtet habe. Endlich erwiedert Brewster auf die Bemerkung Bernard's, daſs die Farben bei des Ersteren Absorptionsversuchen allein durch Schwächung schon andere Tinten angenommen hätten, — daſs man hiernach die Lichtstärke angeben müſste, bei welcher man das Spectrum als ein normales ansehen dürfe. Wenn übrigens Brewster die Annahme Bernard's, das blaue Licht färbe sich bei Intensitätsverminderung mehr violett, aus seiner Hypothese des dreifarbigen Spectrums so erklärt, daſs die blauen Strahlen bei Abnahme der Lichtstärke früher ihre Wirksamkeit auf die Netzhaut verlieren, als die rothen, so befindet er sich in offenem Widerspruche mit anerkannten Thatsachen, welchen unter Andern Dove (1) seine Aufmerksamkeit geschenkt hat. Zusammensetzung der Spectralfarben.

Ueber Unger's (2) farbenharmonische Scheibe sind Bemerkungen von Chevreul (3) mitgetheilt worden.

Roger (4) hat eine auf die Theorie der Farben bezügliche Formel mitgetheilt, begleitet von Bemerkungen, welche indessen bei der Kürze des vorliegenden Auszugs schwer verständlich sind. Theorie der Farben.

Osann (5) hat in einer Abhandlung über Fluorescenz eine Zusammenstellung der Forschungen über diesen Gegenstand, namentlich eine Relation der Arbeiten von Stokes gegeben, und einige Resultate eigener Untersuchungen hinzugefügt. Er beschreibt einen Apparat, welcher ihm zur Beobachtung der Fluorescenzerscheinungen bequem schien, und theilt die Ergebnisse der Prüfung von vier Fluorescenz.

(1) Jahresber. f. 1852, 206. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 139. — (3) Compt. rend. XL, 289. — (4) Compt. rend. XLI, 73. — (5) J. pr. Chem. LXVI, 87, aus den Verhandl. d. Würzb. phys.-medic. Gesellsch. Bd. V; ferner Pharm. Centr. 1855, 168; ein Auszug des Verfassers Pogg. Ann. XCIV, 640.

Fluorescenz. Flüssigkeiten : Lösung von schwefels. Chinin in Wasser, weingeistiger Auszug von Stechapfelsamen, weingeistige Curcumatinctur und weingeistige Lösung von Blattgrün, mit; einer Prüfung, welche Osann sowohl mit weifsem Licht, als mit solchem vornahm, welches vorher durch Lösungen von chroms. Kali (gelb), oder Chlorkupfer (grün), oder von schwefels. Kupferoxydammoniak (blau), oder endlich von zweifach-chroms. Kali (orange) gegangen war. — Osann fand eine Analogie zwischen Phosphorescenz und Fluorescenz darin, dafs die violetten und übervioletten Strahlen, welche vorzugsweise fluoresciren, auch gerade die am Kräftigsten phosphorogenen sind; ferner noch darin, dafs die Phosphore, gleichgültig, durch welche Farbenstrahlen ihre phosphorische Thätigkeit angeregt wurde, stets mit dem ihnen eignen farbigen Lichte leuchten. Es wird hier am Ort sein, an die Unterschiede zwischen Phosphorescenz und Fluorescenz zu erinnern, welche Stokes (1) hervorgehoben hatte. — Versuche mit electrischem Lichte, welches mit dem Neef'schen Apparate erzeugt war, ergaben Fluorescenz in den drei ersten der obengenannten vier fluorescirenden Flüssigkeiten; dagegen trat das rothe Licht in der Chlorophylllösung nicht auf, woraus Osann schliefst, dafs jenem electrischen Lichte diejenigen Strahlen fehlen, welche in der Blattgrünlösung Roth erzeugen.

Nach Böttger (2) fluorescirt Papier, welches mit einer concentrirten Lösung von Kalium-Platincyanür bestrichen worden, noch stärker, als wenn man statt dessen eine Lösung von schwefels. Chinin angewendet hätte. Die durch ein Mifsverständnifs publicirte Angabe (3), als ob die Lösung des Kalium-Platincyanürs selbst stark fluorescire, wurde von Stokes (4), welcher sich früher schon über die Fluorescenz der Platinsalze ausgesprochen hatte (5), berichtigt.

(1) Jahresber. f. 1853, 171. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 333. — (3) Pogg. Ann. XCV, 176; Phil. Mag. [4] X, 69. — (4) Phil. Mag. [4] X, 95. — (5) Pogg. Ann. XCVI, 541, aus Phil. Trans. f. 1853, 385.

Werther (1) hat eine grofse Zahl von Uranverbindungen auf ihre Fluorescenz untersucht. Sie alle verwandelten das Violett des Sonnenspectrums in ein gelblich- oder bläulichgrünes Licht, während sie in den übrigen Theilen des Spectrums die betreffende Spectralfarbe unverändert zeigten. Werther theilt auch mit, dafs die in hinreichend dicker Lage auf Papier gestrichene Lösung von Kalium-Platincyanür bezüglich der Intensität, Ausdehnung und Deutlichkeit in Entwerfung der Fraunhofer'schen Linien, eben so starke Fluorescenz, wie das schwefels. Chinin zeigt. Fluorescenz.

Nach Gladstone (2) kann man Fluorescenz an den rothen Eisenoxydsalzen wahrnehmen, welche entstehen, wenn ein grofser Ueberschufs derselben zu Meconsäure zugesetzt wird, ferner an der blauen Lösung des Eisencyanürcyanids in Oxalsäure, an galluss. Eisen und in der rothen Lösung von 2 Aeq. Jodkalium in 1 Aeq. Platinchlorid. In den Eisensalzen wird die Fluorescenz nicht durch die übervioletten, sondern durch gewisse blaue Strahlen hervorgerufen.

Harting (3) hat mit Bezug auf die prismatische Analyse des durch Chlorophylllösungen und Lösungen des grünen Farbstoffs von Infusorien gegangenen Lichtes, wie sie von Stokes (4), Ångström (5) und Salm-Horstmar (6) vorgenommen wurde, insbesondere mit Bezug auf Ångström's Behauptung eines bestimmten optischen Unterschiedes zwischen dem Verhalten des grünen Farbstoffs der Phanerogamen einerseits und der Algen und Infusorien andererseits, nochmals eine ausführliche und sorgfältige prismatische Analyse des Lichtes vorgenommen, welches Lichtabsorption in Chlorophylllösungen.

(1) J. pr. Chem. LXV, 349; Pharm. Centr. 1855, 605; Phil. Mag. [4] X, 390. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 438, aus Chem. Gaz. 1854, Nr. 289, S. 420. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 543. — (4) Phil. Trans. 1852, 460; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. IV, 218. — (5) Jahresber. f. 1854, 145. — (6) Jahresber. f. 1854, 145.

Licht-absorption in Chlorophyll-lösungen.

durch alkoholische Infusionen von *Syringa vulgaris*, *Fraxinus excelsior*, *Senecio Doria*, *Vitis vinifera*, und von Süfswasseralgen, insbesondere *Vaucheria clavata* gegangen war. Er fand 1) dafs zwischen dem grünen Farbstoff der Phanerogamen und dem der Algen kein wesentlicher optischer Unterschied besteht, sondern die beobachteten kleinen Verschiedenheiten von der Vermischung des Chlorophylls mit mehreren Substanzen in wechselndem Verhältnisse herrühren. 2) Dafs das reine Chlorophyll, in Salzsäure gelöst, sich in mehrfacher Hinsicht von den grünen Pflanzenfarben optisch unterscheidet, deren Verhalten also zum Theil auf Rechnung der dem Chlorophyll beigemengten fremdartigen Substanzen zu setzen ist.

Von Salm-Horstmar (1) sind Bemerkungen über das chemische und optische Verhalten des in den kleinsten grünen Infusorien (2) enthaltenen Farbstoffs mitgetheilt worden. Derselbe führt an (3), dafs er das dispergirte rothe Licht in Chlorophylllösung nicht blofs im zurückgeworfenen, sondern auch im durchfallenden Strahl beobachtet habe.

Aberration durch Linsen.

Bridge (4) hat sich die Aufgabe gestellt, die Gröfse der Aberration solcher Strahlenbündel, welche schief gegen die optische Axe eine Linse durchdringen, in Function der Coordinaten ihres Brennpunctes auf einer rechtwinkelig zur optischen Axe durch den Brennpunct des Axenstrahls gelegten Bildfläche auszumitteln; ohne übrigens von den gefundenen Formeln, welche hier im Auszug nicht wiedergegeben werden können, eine practische Anwendung auf die vortheilhafteste Form der Linsengläser oder den vortheilhaftesten Ort der Bildfläche zu machen. Neu ist übrigens diese Art der Behandlung des Gegenstandes keineswegs, wie Bridge anzunehmen scheint. Das Problem ist in weit gröfserer Vollständigkeit in Schleiermacher's analyti-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 466. — (2) Nach einer bezüglichen Berichtigung Ehrenberg's (Pogg. Ann. XCV, 176) eine Alge, *Coccodea viridis*. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 467. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 342.

scher Optik (1), sowie für die photographischen Objective von Petzval gelöst worden. Aberration durch Linsen.

Breton (2) hat Formeln entwickelt, welche den vortheilhaftesten Ort der Blendungen in den optischen Instrumenten anzeigen sollen. Auch diese Frage ist schon in Schleiermacher's (3) analytischer Optik in umfassender Weise behandelt worden.

Achromatismus der Fernröhre.

Stokes (4) giebt an, dafs, wenn man mit Benutzung der von Fraunhofer für Kron- und Flintglas gemessenen Brechungscoëfficienten die Berechnung eines achromatischen Objectivs auf die Bedingung gründe, dafs die Focallänge der Combination für den hellsten Strahl ein Minimum sei, also für den Strahl, der in $\frac{1}{3}$ des Abstandes DE von D entfernt ist, man gerade diejenige Combination beider Gläser erhalte, welche nach Fraunhofer's Beobachtung die beste achromatische Verbindung giebt.

Mikroscopie.

H. Welcker (5) hat darauf aufmerksam gemacht und durch mannichfache Belege dargethan, dafs die Beurtheilung der Reliefverhältnisse unter dem Mikroscop bis jetzt nicht nach festen, durch die Erfahrung bestätigten Regeln geschehen sei, wefshalb denn selbst die namhaftesten Mikroscopiker in dieser Beziehung in starke Irrthümer verfallen seien. Welcker giebt nun folgende Regel, welche niemals im Stiche lassen soll, und sich wohl durch theoretische Betrachtungen begründen läfst: „Zeigt ein Object nach mittlerer Einstellung auf dasselbe seinen lebhaftesten Glanz beim *Erheben* des Tubus, so hat man den Tubus auf den Gipfel einer Erhabenheit gehoben; findet sich der Glanz beim *Senken*, so hat man den Tubus in eine Vertiefung hinabgesenkt". Welcker schildert überdiefs näher, wie sich einzelne Elementarformen mikroscopischer Objecte, als

(1) Analytische Optik I, Darmst. 1842; insbesond. Cap. VI, VII u. VIII. — (2) Compt. rend. XL, 189. — (3) Analyt. Optik von Schleiermacher, Darmstadt 1842, 558. — (4) Instit. 1855, 351. — (5) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. ration. Medic., neue Folge, VI, 172.

Mikroscopie. solide Faser, Hohlcylinder und Furche, Hohlcylinder mit Flüssigkeit gefüllt und ein Glasstab in starkbrechender Flüssigkeit, bei Veränderung der Tubusstellung characteristisch in ihrem Aussehen verändern. Bezüglich der Mikrometertheilstriche bemerkt Welcker, dafs diese bei *tiefer* Einstellung glänzen, das Plättchen mag mit der Theilung nach Oben oder nach Unten liegen; desgleichen eine halbcylindrische Rinne aus einer Glascapillare, mag die Concavität nach Unten oder nach Oben gerichtet sein. Endlich macht Welcker noch eine interessante Bemerkung bezüglich der Auslegung, welche man dem Aussehen der Objecte bei schiefer Beleuchtung gegeben. Man erblicke eine solide cylindrische Form zwar einerseits glänzend, andererseits dunkel, aber selbst die bedeutendsten Mikroscopiker hätten mit Unrecht letzteres für Schatten gehalten, da in der That die dunkle Seite dem Spiegel zugekehrt und die helle Parthie vielmehr ein Theil der diacaustischen Fläche sei.

Bailey (1) hat eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, kleine Mikroscopobjecte rasch wieder aufzufinden. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus zwei zu einander rechtwinkeligen, mikrometrisch getheilten Coordinatenaxen, welche auf dem Objecttische jedes Mikroscops in gleicher Weise centrirt werden müssen. Die eigentliche Objectplatte ist mit zwei rechtwinkelig zu einander gezogenen Linien versehen, deren Stellung gegen die Theilung der Coordinatenaxe abgelesen wird, wenn eben das zu bestimmende Object an den Rand des Sehfeldes tritt, so dafs dieses gleichsam durch Coordinaten festgelegt ist.

Doppelbrechung. Brechung u. Reflexion des Lichtes an Zwillingskrystallen. Grailich (2) ist durch eine mathematische Untersuchung über Brechung und Zurückwerfung des Lichtes an Zwillingsflächen optisch-einaxiger Krystalle zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Für die aus den einfallenden

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 58. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 311; vgl. Jahresber. f. 1854, 153.

ordentlichen Strahlen hervorgehenden zurückgeworfenen und gebrochenen ordentlichen Strahlen ist der Reflexions- und Brechungswinkel gleich dem Einfallwinkel. 2) Für die durch die einfallenden aufserordentlichen Strahlen erregten zurückgeworfenen und gebrochenen aufserordentlichen Strahlen gilt ein ähnliches Gesetz. Nennt man die Ebene, welche durch den Strahl und die Projection der optischen Axe auf die Zwillingsfläche gelegt wird, Ebene des Strahles, und die Neigung dieser Ebene gegen die Zwillingsfläche Winkel der Strahlenebene, so findet man, dafs der Winkel der zurückgeworfenen und der gebrochenen Strahlenebene gleich ist dem Winkel der einfallenden Strahlenebene. 3) Sämmtliche Constanten der Gleichungen, welche die Richtung der zurückgeworfenen und der gebrochenen aufserordentlichen Strahlen bestimmen, lassen sich auf die Tangente eines Winkels, den *characteristischen Winkel des Zwillings* (μ), reduciren. Es ist der Einfallwinkel desjenigen Strahles, dessen Welle der Zwillingsfläche parallel gerichtet ist. Der zurückgeworfene Strahl kommt in diesem Falle in die Richtung des einfallenden zu liegen; der gebrochene wird um einen Winkel abgelenkt, der doppelt so grofs ist, als der Einfallwinkel. 4) Die aufserordentlichen Strahlen werden aus der Einfallebene abgelenkt, sie mögen nun von ordentlichen oder von aufserordentlichen Strahlen herrühren. Ein senkrecht einfallender Strahl wird um einen vollen Quadranten aus der Einfallebene gerückt. 5) Für die einfallenden aufserordentlichen Strahlen, welche in einer Ebene liegen, befinden sich die zurückgeworfenen und gebrochenen Strahlen in einer Kegelfläche vierten Grades, aufser, wenn die einfallenden Strahlen in dem Hauptschnitte oder in einer zu diesem senkrechten Ebene sich befinden. Hiernach kann folgende vom Huyghens'schen Verfahren unabhängige Construction für den gebrochenen Strahl angewendet werden : Man legt durch den einfallenden Strahl eine Ebene senkrecht zum Hauptschnitt und bestimmt die Cotangente a des Neigungswinkels dieser Ebene zur Zwillingsfläche. Nun construirt man eine

Brechung und Reflexion des Lichtes an Zwillingskrystallen.

Brechung und Reflexion des Lichtes an Zwillingskrystallen.

zweite Ebene, senkrecht auf den Hauptschnitt, welche gegen die Zwillingsfläche um einen Winkel geneigt ist, dessen Cotangente = a—z tan μ ist (1). Legt man endlich durch den Strahl und die Projection der optischen Axe auf die Zwillingsfläche eine Ebene, so ist der Durchschnitt der zwei letzteren Ebenen der gebrochene Strahl. Aehnlich wird der zurückgeworfene Strahl gefunden. Die Ausmittelung einer an der Trennungsfläche zwischen dem ordentlichen und aufserordentlichen Strahle etwa entstehenden Phasendifferenz hat Grailich nicht versucht; er hält dieselbe für Null.

Doppelbrechung im Kalkspath.

Billet (2) hat den von C. F. Bernard (3) angegebenen Refractometer geeignet gefunden, um die Gesetze der Doppelbrechung im Kalkspath damit einer Prüfung zu unterwerfen, indem er bei verschiedenen Incidenzen und gegebener Plattendicke die Gröfse der Verschiebung der Mikrometerschraube sowohl messen, als aus der Theorie der Doppelbrechung berechnen konnte. Da Billet keine wesentlichen Abweichungen von den anerkannten Gesetzen gefunden hat, so können wir wohl das Detail der Untersuchung hier übergehen.

Konische Refraction.

Ueber die konische Refraction im Diopsid hat Haidinger (4) interessante Beobachtungen mitgetheilt (5). Bei diesem Krystalle erscheinen die zwei Lichtpuncte, welche sich bei wenig geänderter Neigung zu dem Lichtring der konischen Refraction vereinigen, und deren Licht entgegengesetzt polarisirt ist, verschieden gefärbt, der eine gelb, der andere grün; die gelben Strahlen schwingen in der Ebene der Axen, die grünen rechtwinkelig dagegen. An der einen Axe ist das gelbe Bild das äufsere (von dem

(1) z ist ein von einem beliebigen Puncte des Strahles auf die Zwillingsfläche gefälltes Perpendikel. — (2) Compt. rend. XLI, 514; Instit. 1855, 337; Pogg. Ann. XCVII, 148. — (3) Jahresber. f. 1854, 187. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 113; Pogg. Ann. XCVI, 469; Instit. 1855, 251. — (5) Haidinger bemerkt, dafs nicht Miller, sondern J. W. Ewald in Berlin zuerst in einer Inauguraldissertation die Verhältnisse der Axen im Diopsid festgestellt habe.

Ort der Mittellinien entferntere), an der anderen Axe das innere, so dafs die Mittellinien für die verschiedenen Farben offenbar eine abweichende Lage haben. Bei Anwendung einer Loupe oder eines Mikroscopes sah Haidinger zwei concentrische Lichtringe in Richtung der Axen, oder einen von einem Lichtringe umschlossenen Lichtpunct. Er schreibt den äufseren Ring der inneren, den inneren Lichtring oder Lichtpunct der äufseren kegelförmigen Refraction zu. Durch Drehen der Krystallplatte in der Ebene der Axen konnte die Erscheinung in zwei Ellipsen von gemeinschaftlichem Mittelpunct, aber mit gegeneinander rechtwinkeliger Stellung der grofsen Axen übergeführt werden. Diese sind Querdurchschnitte zweier elliptischen Kegel, welche zwar eine gemeinschaftliche Kegelaxe, aber nicht coïncidirende Spitzen haben, so dafs ein Kegel hinter dem anderen zu liegen scheint. Als Haidinger mittelst farbiger Krystallplatten verschieden orientirtes farbiges Licht auf die doppelbrechende Platte, welche zur Beobachtung der konischen Refraction bestimmt war, fallen liefs, traten alle obengenannten Erscheinungen wegen der ungleichen Färbung der verschiedenen Lichtringe noch deutlicher hervor. Konische Refraction.

Wenn man zwischen zwei Turmalinen, oder mittelst eines schwarzen Glasspiegels als Polarisator und eines Turmalins als Analysator, das Ringsystem und schwarze Kreuz einer senkrecht zur Axe geschliffenen Kalkspathplatte beobachtet, so wird diese Interferenzerscheinung unverändert bleiben, wenn man zwischen den Polarisator und den Kalkspath eine Platte eines regulären Krystalls einschaltet. Wählt man statt deren eine doppelbrechende Krystallplatte, so erscheint das Ringsystem nebst Kreuz des Kalkspaths nur dann unverändert, wenn ein Hauptschnitt der eingeschalteten Platte mit der Schwingungsebene des vom Polarisator kommenden Lichtes parallel gerichtet ist, so dafs dieses Licht unzerlegt zum Kalkspath gelangt. Hat man diese Lage in einem gegebenen Falle nicht getroffen, erscheint also die Interferenzerscheinung geändert, insbesondere Stauroscop.

Stauroscop. das schwarze Kreuz gefärbt, so wird man durch Drehung der eingeschalteten Krystallplatte zur Rechten oder zur Linken den normalen Zustand wiederherstellen können, indem man einen Hauptschnitt jener Platte mit der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes zur Coïncidenz bringt. Die Situation der Hauptschnitte gegen die Flächen und Kanten natürlicher Spaltungsstücke kann auf diese Weise mit hinlänglicher Annäherung bestimmt werden, um daraus in vielen Fällen, in welchen die äufsere Beschaffenheit eines Spaltungsstückes über das krystallographische System im Zweifel lassen sollte, das letztere zu erkennen. Von diesen Principien ausgehend, hat Kobell (1) ein Instrument zum Gebrauche des Mineralogen unter dem Namen *Stauroscop* angegeben, welches aus den schon angeführten Theilen einer polarisirenden Spiegelplatte, einer senkrecht zur Axe geschnittenen Kalkspathplatte und einem Turmaline in bequemer Fassung besteht, aufserdem aber beliebige Krystallplättchen nicht nur einzuschalten, sondern auch an einem Gradbogen die Winkel zu messen gestattet, um welche man sie gegen die Richtung gewisser Kanten, die vorher mit der Axe des analysirenden Turmalins parallel gemacht wurde, zur Rechten oder Linken drehen mufs, um das schwarze Kreuz in normaler Lage und Schwärze zu sehen.

Es ist hier nicht der Ort, die aufserordentlich zahlreichen Anwendungen, welche Kobell von seinem Instrument gemacht hat, ins Einzelne zu verfolgen. Es genüge zu bemerken, dafs er das Instrument dienlich fand zur Unterscheidung künstlich nachgemachter Edelsteine von natürlichen, sowie regulärer Krystalle von doppelbrechenden.

(1) Gelehrte Anzeigen der bayer. Acad. d. Wissensch. XL, Nr. 18; Pogg. Ann. XCV, 320; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 184; J. pr. Chem. LXIV, 387; Sill. Am. J. [2] XIX, 425; XX, 415; die Fortsetzung der Arbeit: Gelehrte Anz. d. bayer. Acad. d. Wissensch. XLI, Nr. 7 bis 10; XLII Nr. 9 u. 10; J. pr. Chem. LXV, 321.

In dieser letztern Beziehung ist es zur Vermeidung von Täuschungen, die namentlich bei schwach doppelbrechenden Substanzen leicht eintreten könnten, erforderlich, nicht zu dünne Krystallplättchen zu verwenden. Bei optisch einaxigen Krystallen, also den quadratischen und hexagonalen, lassen sich Flächen auffinden oder anschleifen (die Flächen rechtwinkelig zur optischen Axe, krystallographisch Endflächen), durch welche man das Kreuz des Kalkspaths unverändert sieht, wie man auch die eingeschaltete Platte drehen möge. Bei den dreiseitigen Pyramidenflächen mufs die Höhenlinie der Dreiecke, bei den prismatischen Seitenflächen die Prismenkante parallel oder rechtwinkelig zur Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes stehen. Bei den optisch-zweiaxigen Krystallen sind überhaupt keine Flächen aufzufinden, durch welche sehend man bei Drehung der Krystallplatte keine Veränderung des Kreuzes wahrnähme. Das rhombische System unterscheidet sich von dem klinorhombischen oder monoklinometrischen dadurch, dafs bei ersterem jene Normalrichtung rechtwinkelig auf den Seitenkanten der Prismen steht, während sie bei letzteren schief gegen dieselben geneigt ist. — Bezüglich des sehr reichen Verzeichnisses der von dem Erfinder des Instruments in Hinsicht ihres stauroscopischen Verhaltens untersuchten Krystalle und der daran gemachten besonderen Erfahrungen verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Um die beiden complementären Erscheinungen, welche zwei um 90° verschiedene Stellungen des Analysators aufweisen, gleichzeitig zu übersehen, hat Kobell (1) diesen Analysator durch Haidinger's dichroscopische Loupe ersetzt und das so geänderte Instrument unter dem Namen „Complementärstauroscop" beschrieben. Stauroscop.

Ueber die optischen Eigenschaften einiger Krystalle des regulären Systems hat Marbach (2) Untersuchungen an- Optische Eigenschaften regulärer Krystalle.

(1) Gelehrte Anzeigen d. bayer. Acad. d. Wissensch. XLII, Nr. 10, 85. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 412.

Optische Eigenschaften regulärer Krystalle.

gestellt. Die Erscheinungen gehören zum Theil der von Biot so genannten *polarisation lamellaire*, zum andern Theil der Kreispolarisation an, und zwar treten die ersteren vorzugsweise an broms. Nickeloxydul, broms. Kobaltoxydul, und den salpeters. Salzen des Strontians, Baryts und Bleioxyds, die letzteren an broms. und chlors. Natron und dem essigs. Uranoxyd-Natron auf.

Das *broms. Nickeloxydul* krystallisirt in regelmäfsigen Octaëdern, deren Ecken durch Würfelflächen abgestumpft sind. In einem Polarisationsmikroscop mit 15maliger Vergröfserung zeigten die grünen, wohldurchsichtigen Plättchen, welche parallel einer Würfelfläche geschnitten waren, starke Einwirkung auf das polarisirte Licht. Bei gekreuzten Polarisationsebenen erschien das Plättchen dunkel oder hell, je nachdem die Octaëderaxen den Winkel der Polarisationsebenen halbirten, oder mit einer der Ebenen zusammenfielen. In dem letzteren Falle erblickt man ein den Octaëderaxen paralleles, scharf gezeichnetes schwarzes Kreuz. Ein parallel einer Octaëderfläche geschnittenes Plättchen stellt eine sechsseitige Tafel dar, welche im Polarisationsapparat in sechs dreiseitige, helle und dunkle Felder getheilt erscheint. Am Dunkelsten sind zwei gegenüberliegende Felder, wenn sie von der Richtung einer der beiden Polarisationsebenen halbirt werden; die übrigen sind dann von mittlerer Helligkeit, gegen die Spitze hin dunkler, und durch einen schwarzen diagonalen Strich getrennt. Dreht man dann um 15 Grad, so erscheinen alle Felder hell und durch schwarze Striche von einander getrennt. Diejenigen Felder sind am Hellsten, deren radiale Halbirungslinie den Winkel der Polarisationsebenen halbirt. — Es geht demnach ein Feld von gröfster Dunkelheit zu gröfster Helligkeit über, wenn sein Winkel mit den Polarisationsebenen von 0° bis 45° wächst; bei Drehung um 30° überträgt sich jeder Helligkeitsgrad von einem Feld auf das benachbarte. Dreht man eine der beiden Polarisationsebenen, so ändert sich nicht nur die Helligkeit, sondern auch die Farbe. Die

hellsten Theile sind bei gekreuzten Polarisationsebenen blaugrün, bei parallelen gelbgrün. Die schwarzen Striche verschwinden, wenn die Polarisationsebenen parallel sind. Die angeführten Polarisationserscheinungen sind bei sehr dünnen Krystallplättchen nicht vorhanden, sie beginnen erst bei 0,055 par. Lin. Dicke deutlich hervorzutreten und sind bei ½ bis 1 Lin. Dicke vollständig entwickelt. — Die dichroskopische Loupe zeigte in dem durch den Krystall gegangenen Lichte keinen Unterschied der Färbung beider Bilder. — Bezüglich der Details der Beobachtungen an den übrigen der oben zuerst genannten fünf Körper verweisen wir, da sie mit den eben beschriebenen meist analog sind, auf die Abhandlung. Der *salpeters. Strontian*, welcher in Octaëdern mit untergeordneten Würfelflächen krystallisirt, zeigt, wenn man bei gekreuzten Polarisationsebenen durch zwei Würfelflächen sieht, ein den Würfelflächen diagonales Kreuz aus zwei scharf begrenzten hellen Geraden, die aber, wenn der Würfel vollständig gedacht wird, dessen Kanten parallel laufen. Dreht man den Krystall, so dafs die beiden Geraden den Polarisationsebenen parallel laufen, so werden sie dunkel. Optische Eigenschaften regulärer Krystalle.

Die circularpolarisirenden Eigenschaften des *chlors. Natrons* hat Marbach (1) in einer früheren Untersuchung beschrieben. Dieselben erleiden bei manchen Exemplaren Modificationen durch Erscheinungen, welche der *polarisation lamellaire* angehören. Es erscheinen in dem intensiv gefärbten Gesichtsfelde weifse Flecke, welche bei der Drehung des Krystalls in seiner eigenen Ebene abwechselnd verschwinden und wieder entstehen. Legt man eine Platte so, dafs zwei Paare von Würfelflächen den Polarisationsebenen parallel sind und durch das dritte Paar das Licht geht, so erscheinen vier Flecke, welche durch die Diagonalen der horizontalen Würfelflächen symmetrisch geschnitten werden. Dreht man den Zerleger, so wird der farbige Grund ge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 167.

Optische Eigenschaften regulärer Krystalle.

ändert; bei violetter Färbung desselben treten die Flecke am Deutlichsten hervor, sie verschwinden ganz, wenn die verticalen Würfelflächen den Winkel der Polarisationsebenen halbiren.

Eine 1 Par. Linie dicke Platte von *broms. Natron* erschien, wenn das polarisirte Licht durch zwei Octaëderflächen drang, bei gekreuzten Polarisationsebenen hellblau. Drehte man den Krystall in seiner eigenen Ebene, so erschien die sechsseitige Octaëderfläche bei einer bestimmten Stellung vom Mittelpuncte aus in drei gleiche Theile getheilt; der eine Theil war dunkelblau und wurde von einer der beiden Polarisationsebenen gerade halbirt, die beiden andern Theile trennte ein dunkelblauer Strich. Wurde der Krystall nun um 30° gedreht, so trat die nämliche Erscheinung in ein anderes Feld über. Bei einer Drehung um 15° war die Platte ziemlich gleichmäfsig blau gefärbt, und wenn der Zerleger dann nach einer Seite gedreht wurde, ging die Farbe in Dunkelblau, Violett, Roth, Gelb und farblos Hell, bei der Drehung nach entgegengesetzter Seite in Farblos über. Wenn bei irgend einer Farbe der Zerleger stehen gelassen und der Krystall gedreht wurde, änderte sich nur die Figur, nicht aber die Farbe. Bei manchen Krystallen mufste, um die obige Farbenfolge zu erhalten, nach Links, bei andern nach Rechts gedreht werden. — Marbach ahmte diese Erscheinungen am broms. Natron nach, indem er eine Platte aus drei dreiseitigen Glimmerstücken von 120° Winkel, welcher bei jedem Stück durch die Hauptebene des Glimmers (Ebene der optischen Axen) halbirt wurde, zusammenstiefs und im Polarisationsapparate eine zwei Zoll hohe Säule von Terpentinöl darüber setzte.

Das *essigs. Uranoxyd-Natron* krystallisirt in Tetraëdern, deren Ecken durch Granatoëderflächen zugespitzt sind. Die durchsichtigen, grünlich-gelben Krystalle werden durch längeres Liegen an der Luft zersetzt und undurchsichtig gelb. Eine Platte erscheint bei gekreuzten Polarisationsebenen bläulich-grün; diese Farbe geht bei Drehung des

Zerlegers in einem Sinne in Blau, Dunkelroth und Gelb, bei entgegengesetzter Drehung in Grün und Gelb über. Auch bei diesen Krystallen fanden sich links- und rechtsdrehende. Von der *polarisation lamellaire* war keine Spur zu beobachten. Optische Eigenschaften regulärer Krystalle.

Folgende Zahlen geben vergleichungsweise die Drehung des zur *couleur sensible* complementären gelben Strahls, wenn die Platten 1 Par. Linie dick waren :

Quarz	54 °	rechts oder links
Chlors. Natron . . .	8¾	" " "
Broms. Natron . . .	6¾	" " "
Essigs. Uranoxyd-Natron .	4°	" " "
Zuckerlösung *) . . .	1 ,65	rechts
Terpentinöl	0 ,79	links

*) Den Zuckergehalt hat Marbach nicht angegeben.

Marbach fand aufserdem, dafs Krystalle von *broms. Kali*, welches als isomorph mit dem broms. Natron angegeben wird, sich wie gewöhnliche doppelbrechende Körper verhielten. Ferner, dafs Krystalle von *jods. Ammoniak* auf das polarisirte Licht wirken. Die durchsichtigeren Theile stellen das bei gekreuzten Polarisationsebenen ausgelöschte Licht wieder her, wenn vier Würfelflächen parallel jenen Ebenen liegen. Bei 45° Drehung des Krystalls wird das Feld wieder dunkel. Das *Bromkalium* zeigte eine starke Wirkung auf das polarisirte Licht, so dafs man die Schwingungen der beiden Strahlen parallel den Diagonalebenen des Würfels anzunehmen hat.

Auflösungen der oben genannten regulären und doch circularpolarisirenden Substanzen zeigten keine Spur von Circularpolarisation (1), so dafs man hieraus schliefsen mufs, dafs diese Körper sich nicht indifferent im Wasser lösen,

(1) Von Biot, welcher eine Relation der Resultate Marbach's mitgetheilt hat (Ann. ch. phys. [3] XLIV, 41; Compt. rend. XL, 793; Instit. 1855, 130), ist die obige Thatsache bestätigt worden (Ann. ch. phys. [3] XLIV, 48; Compt. rend. XL, 798; Instit. 1855, 131; Arch. ph. nat. XXIX, 54).

Optische Eigenschaften regulärer Krystalle.

sondern mit einem Theil desselben Verbindungen von neuem chemischem Character eingehen. Auch an chlors. Natron in heifsem Flusse beobachtete Marbach keine Circularpolarisation.

Der genannte Forscher ist der Ansicht, dafs bei manchen der genannten Körper, wie z. B. beim salpeters. Strontian, die Circularpolarisation eigentlich vorhanden und nur durch die *polarisation lamellaire* verdeckt sei; diese letztere schien ihm von der isophanen Masse der Krystalle eingelegten doppelbrechenden Schichten, zum Theil erzeugt durch bei dem Act der Krystallisation eintretende eigenthümliche Spannungen, herzurühren.

Doppelbrechendes Prisma mit vier Bildern.

Wenn ein doppelbrechendes Prisma so geschliffen ist, dafs die eine brechende Fläche parallel, die brechende Kante aber schief zur optischen Axe gerichtet ist, so sind die Schwingungsrichtungen in den beiden gebrochenen Strahlen zwar wie immer rechtwinkelig gegen einander, aber beide schief zur brechenden Kante geneigt. Verbindet man mit jenem Prisma ein anderes in der gewöhnlichen Lage, bei welchem also beide brechende Flächen, also auch die brechende Kante der optischen Axe, parallel liegen, so wird jeder der beiden Strahlen des ersten Prisma vom zweiten abermals gespalten, und man erhält *vier* Bilder des leuchtenden Punctes in gerader Linie. H. Soleil (1), welcher die beschriebene Combination für Arago ausgeführt hatte, beschreibt nun eine andere Anordnung des Apparates zu gleichem Zwecke. In einem ersten Quarzprima ist die Eintrittsfläche der optischen Axe parallel, die brechende Kante bildet einen Winkel von 45° mit derselben; bei dem zweiten Quarzprisma ist die brechende Kante rechtwinkelig gegen die Axe gestellt, die Austrittsfläche bildet einen Winkel von 45°. Dieses Doppelprisma giebt wie das Arago'sche *vier* Bilder in gerader Linie. Blickt man durch die Eintrittsflächen des ersten Prisma, so sind die Schwingungen

(1) Compt. rend. XLI, 408; Instit. 1855, 314.

in den beiden Bildern rechts, so wie die in beiden Bildern links, einander parallel und bilden mit der brechenden Kante Winkel von 45°, in der Art, dafs die Schwingungen der rechtsliegenden Bilder auf denjenigen der linksliegenden rechtwinkelig stehen. Blickt man dagegen durch die Austrittsfläche des zweiten Prisma, so stehen die Schwingungen je zweier neben einander liegender Bilder rechtwinkelig auf einander und abwechselnd parallel und rechtwinkelig zur brechenden Kante. Doppelbrechendes Prisma mit vier Bildern.

Distanzmesser. H. Soleil (1) hat vorgeschlagen, anstatt des Rochon-schen Fernrohrs, in welchem das Doppelspathprisma im Innern angebracht ist, gewöhnliche Fernröhren in Distanzmesser dadurch zu verwandeln, dafs man ein doppelbrechendes Prisma vor dem Objectivglas anbringt. Prismen, in welchen die Winkel der Doppelbrechung 34′ 24″ und 3′ 25″ sind, fassen gerade 1 Centimeter oder 1 Millimeter auf 1 Meter Entfernung. Man hat daher, um Distanzen zu messen, einen Gegenstand von bekannter Gröfse zu wählen, dessen beide Bilder im Fernrohre unmittelbar an einander stofsend erblickt werden, und dann jene bekannte Gröfse mit 100 oder 1000 zu vervielfachen. Soleil verbreitet sich über die Vorzüge, welche dieses Instrument vor dem Rochon'schen Distanzmesser haben soll.

Polariscop. Das bereits in einer früheren Mittheilung (2) seiner Einrichtung und Anwendung nach beschriebene Polariscop von Bravais ist nun von demselben (3) in einer ausführlicheren Abhandlung nochmals behandelt worden. Es wird jedoch genügen, auf unsere früheren Mittheilungen zu verweisen.

Optische Eigenschaften des Bergkrystalls. H. Soleil (4) beschreibt ein Verfahren, eine Bergkrystallplatte auf den Parallelismus der Flächen mit der

(1) Compt. rend. XL, 434; Instit. 1855, 89. — (2) Jahresber. f. 1851, 160. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 129; Pogg. Ann. XCVI, 395. — (4) Compt. rend. XLI, 669; Instit. 1855, 378; Pogg. Ann. XCVII, 155.

Optische Eigenschaften des Bergkrystalls.

optischen Axe zu prüfen. Man legt auf den unteren Spiegel des Nörrenberg'schen Apparats ein Glimmerblatt von ¼ Wellenlänge Gangunterschied so, dafs die Ebene der optischen Axen entweder parallel oder rechtwinkelig zur Schwingungsrichtung des Lichtes steht; auf dieses dann die Quarzplatte so, dafs die Axe einen Winkel von 45° mit der Ebene der Axen im Glimmer bildet. Das Feld des Analysators erscheint dann gleichmäfsig tief blau gefärbt. Schiebt man nun eine Loupe ein, so mufs, wenn die Flächen der Quarzplatte mit der optischen Axe genau parallel sind, der gleichmäfsig blaue Ton fortbestehen. Im entgegengesetzten Falle sieht man einen schwarzen Streifen zur Seite begrenzt von farbigen, welche rechtwinkelig zur Axe gerichtet sind. Diese Fransen sind um so zahlreicher und um so enger gestellt, je gröfser die Abweichung vom Parallelismus ist.

Wenn man anstatt parallelflächiger Platten prismatisch geschliffene dieser Probe unterwirft, so erscheinen die Streifen nicht rechtwinkelig zur Axe, sondern der Kante des Prisma parallel. Wenn eine der prismatischen Flächen der Axe parallel, die andere gegen dieselbe geneigt ist, und man legt die erstere auf die Glimmerplatte, so sieht man die farbigen Streifen parallel der Prismenkante; wenn man dagegen die zweite Fläche mit der Glimmerplatte in Berührung bringt, so sieht man statt der Fransen ein gleichmäfsig gefärbtes Feld; es sei denn, dafs die Prismenkante mit der optischen Axe parallel wäre, in welchem Falle man in beiden Lagen die Fransen sieht, vorausgesetzt, dafs der brechende Winkel des Prisma nur klein ist.

Isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen.

Senarmont (1) hat von obigem Experiment Soleil's Veranlassung genommen, die Phasendifferenz der beiden interferirenden Strahlen für einaxige, wie für zweiaxige Krystalle für verschiedene Neigungen gegen die Axen aus der Gleichung der Elasticitätsfläche abzuleiten. Wir be-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 89 (1856).

dauern, dafs der Plan dieser Berichte uns verbietet, die Entwickelungen Senarmont's, welche von derselben Eleganz zeugen, mit welcher der genannte Forscher früher (1) die Theorie der doppelten Strahlenbrechung mathematisch entwickelt hatte, hier vollständig wiederzugeben. Im Auszug würden dieselben ihren Reiz verlieren. Ist s die Dicke einer Platte eines einaxigen Krystalls, ϑ die Neigung der Normale ihrer parallelen Flächen gegen die optische Axe, λ die Länge einer Lichtwelle in der Luft, L der Einfallwinkel, ϱ der Winkel der Einfallebene mit dem Hauptschnitte, a und b die bekannten Constanten aus der Gleichung der Elasticitätsfläche, welche für einaxige Krystalle die Gestalt Isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen.

$$(r^2 - b^2)\left\{r^2 - a^2 + (a^2 - b^2)\cos^2 l'\right\} = 0$$

annimmt, so ist die Phasendifferenz der beiden interferirenden Strahlen

$$2\pi\frac{s}{\lambda}\frac{(a^2 - b^2)\sin 2\vartheta\sin L\cos\varrho}{b^2\cos^2\vartheta + a^2\sin^2\vartheta}$$

Bezeichnet Δ die Entfernung der Platte von dem Divergenzpunct der Lichtstrahlen, x die Abscissen parallel dem Hauptschnitte, so ist bei kleinen Incidenzen $\sin L\cos\varrho = \frac{x}{\Delta}$ und die isochromatischen Curven sind durch die Gleichung

$$\frac{s}{\lambda}\cdot\frac{(a^2 - b^2)\sin 2\vartheta}{b^2\cos^2\vartheta + a^2\sin^2\vartheta}\cdot\frac{x}{\Delta} = \pm\frac{k}{4}$$

gegeben, wo k eine positive oder negative ganze Zahl bedeutet; und wenn, wie in Soleil's Prüfungsversuch, $\vartheta = \frac{\pi}{2} \pm \tau$, wo τ sehr klein gedacht wird, so geht die Gleichung in die folgende über :

$$\frac{s}{\lambda}\cdot\frac{a^2 - b^2}{a^2}\cdot 2\tau\cdot\frac{x}{\Delta} = \pm\frac{k}{4}$$

Sie stellt ein System geradeliniger paralleler Fransen dar, rechtwinkelig zum Hauptschnitte. Ihre Breite ist der Gröfse τ, d. h. der Neigung der optischen Axe gegen die parallelen Flächen der Platte umgekehrt proportional.

(1) Liouville, Journ. des mathém. pures et appl. VIII (1843).

Isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen.

Nachdem Senarmont darauf aufmerksam gemacht, dafs man bei der Ermittelung der Lichtintensität in verschiedenen Stellen des Systems isochromatischer Curven mit Unrecht die Aenderungen der Amplitude und Schwingungsrichtung aufser Acht lasse, welche beim Ein- und Austritt an den Krystallflächen statthaben, geht er zur Berechnung des Phasenunterschiedes der interferirenden Strahlen in zweiaxigen Krystallen über, unter der einzigen Beschränkung, dafs die Flächen der Krystallplatten mit den Hauptschnitten der Elasticitätsfläche parallel gedacht werden. Er bestimmt mit Hülfe der für den Phasenunterschied erhaltenen Ausdrücke die Richtung der Axen der cylindrischen und konischen Refraction, und zeigt, wie die Gleichungen der Lemniscaten und hyperbolischen Curven erhalten werden, welche man im polarisirten Lichte an zweiaxigen Krystallen unter gewissen Neigungen gegen die Axen beobachtet.

Farben gekühlter Gläser.

W. Rollmann (1) bespricht die Farbenerscheinungen, welche man an gekühlten Gläsern auch ohne Polarisationsapparat unter gewissen Neigungswinkeln wahrnimmt; so z. B. wenn man aus dem Nörrenberg'schen Apparat die polarisirende und analysirende Vorrichtung entfernt und die gekühlte Platte unter etwa 35° Neigungswinkel in demselben anbringt. Die Platte ist dann zugleich Polarisator, Object und Zerleger.

Doppelbrechende Krystalle.

Herapath (2) hat einige Angaben über den optischen Character des von ihm entdeckten schwefels. Jodchinins oder »Herapathits« gemacht, welche indessen aufser bereits Bekanntem wenig Bestimmtes enthalten. Er erhielt zwei Arten von Prismen, deren eine Lichtschwingungen parallel mit der Längenrichtung, die andere solche Schwingungen rechtwinkelig zur Längenrichtung oder Prismenaxe durchliefs. Beide sind übrigens krystallographisch gleichgebildete

(1) Pogg. Ann. XCIV, 478. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 366.

rhombische Prismen, in optischer Beziehung positive Krystalle. Desgleichen beschreibt Herapath (1) die optischen Eigenschaften einer neu von ihm dargestellten Verbindung von Jod mit Strychnin. Doppelbrechende Krystalle.

Haidinger (2) hat der Wiener Academie angezeigt, dafs er von Nörrenberg zwei Herapathitzangen erhalten, jede aus einem Plattenpaare mit kreisförmiger Lichtöffnung von 2½ Linien Durchmesser bestehend. Jede einzelne Platte färbt das Licht nur ganz schwach grünlichweifs; zwei gekreuzte Platten dagegen färben es dunkelroth. — Der genannte Forscher theilte ferner mit, dafs Nörrenberg den optischen Character sowohl des Magnesium-Platincyanürs, als des Baryum-Platincyanürs als positiv bestimmt habe. Es stimmt diefs mit dem Babinet'schen Gesetze überein, insofern bei dem ersteren Salze das dem aufserordentlichen Strahle angehörige Carminroth stärker absorbirt ist, als das dem ordentlichen Strahle angehörige Carmoisinroth. Der stärker gebrochene Strahl ist auch der stärker absorbirte.

Ferner theilt Haidinger (3) mit, dafs das von Hauer dargestellte essigs. Cadmiumoxyd sehr annähernd der in optischer Beziehung äufserst schätzenswerthen Bedingung genüge, den einen Strahl gröfstentheils, den andern nur wenig, aber beide *durch das ganze Spectrum gleichmäfsig*, also *ohne merkliche Färbung* zu absorbiren. Der genannte Forscher giebt die Helligkeitsverhältnisse der Doppelbilder in Richtung der drei Elasticitätsaxen näher an.

Die optischen Verhältnisse bezüglich der Durchsichtigkeit und des Pleochroïsmus sind von Haidinger für das essigs. Manganoxydul (4), den Augit (5) und Amphibol (6) angegeben worden.

(1) Phil. Mag. [4] X, 454. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 82. — (3) Wien. Acad. Ber. XVI, 131. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 145. — (5) Wien. Acad. Ber. XVII, 461. — (6) Wien. Acad. Ber. XVII, 462.

Doppelbrechende Krystalle.

J. Müller (1) hat den Pleochroïsmus des schwefels. Kobaltoxydammoniaks untersucht und gefunden, dafs dieses Salz, durch die schiefen Endflächen (0P) betrachtet, eine gelblichrothe, durch die Seitenflächen (∞P) der schiefen rhombischen Säule gesehen, eine violettrothe Färbung zeigt. Mit der dichroscopischen Loupe zerlegt sich die erstere Färbung in *Weingelb* und *Rothgelb*, die Schwingungen der ersteren Strahlen mit der Brachydiagonale, diejenigen der letzteren mit der Makrodiagonale parallel. Die Farbe der Seitenflächen wird mit der dichroscopischen Loupe in zwei stärker contrastirende Töne, nämlich *Rothgelb* und *Röthlichviolett* zerlegt. Die Schwingungen der letzteren Farbe sind der Säulenaxe parallel gerichtet. — Das mit dem vorigen isomorphe Nickelsalz zeigt keinen Pleochroïsmus; eben so wenig das schwefels. Kobaltoxydul.

Kreisförmige Polarisation.

H. Soleil (2) führt an, dafs er zum Behufe der Versuche mit kreisförmig polarisirtem Lichte die Fresnel'schen Parallelopipeda durch Glimmerblättchen ersetzt habe, in welchen die beiden durchgehenden Strahlen eine Viertelwellenlänge Gangunterschied annehmen. Das eine Glimmerblättchen ist fest, das andere kann um 90° gedreht werden. Der Apparat, sowie die damit angestellten Versuche, dürften übrigens längst jedem Optiker bekannt sein. Wenn eine Platte eines zweiaxigen Krystalls zwischen die gekreuzten Glimmerplatten gelegt wird, so verändert sich das Ringsystem, wenn man den Analysator zur Rechten dreht. Soleil sah die Ringe unter diesen Umständen sich erweitern bei dem Schwerspath und Topas; dagegen sich zusammenziehen bei dem Borax, dem Arragonit, dem kohlens. Bleioxyd, dem Diopsid, dem Gyps, dem Glimmer und dem Salpeter.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 340. — (2) Compt. rend. XL, 1058; Instit. 1855, 166; Pogg. Ann. XCVII, 152.

Listing (1) hat eine optische Bestimmung des Harnzuckers im diabetischen Urin vorgenommen und es dabei vortheilhaft gefunden, anstatt der Beobachtung der Uebergangsfarbe, das Verschwinden der parallelen Interferenzstreifen im Savart'schen Polariscop als Mittel zur Messung des Drehungswinkels der Schwingungsebene zu gebrauchen. Die Berechnung des Procentgehaltes an Zucker geschieht bekanntlich nach der Gleichung Optische Zuckerprobe.

$$p = C \frac{\alpha}{l},$$

wo α den gedachten Drehungswinkel, l die Länge der flüssigen Säule und C eine Constante bezeichnet, welche Biot für den Harnzucker = 2176, Clerget = 1905,7 fand. Aus der Vergleichung der optischen mit der von Wicke (2) mittelst der Methode der Gährung vorgenommenen Bestimmung des Zuckergehaltes glaubte Listing die Constante C = 1768,0 entnehmen zu müssen. Die Berücksichtigung einer Correction wegen der von der vorgelegten Schwefelsäure aufgenommenen Feuchtigkeit gab jedoch der Constante den von Clerget gefundenen Werth wieder. Die Biot'sche Zahl hält Listing entschieden für zu groſs.

Biot hatte im Jahre 1806 mit Arago Beobachtungen über die Brechkraft der atmosphärischen Luft bei niederer Temperatur, im Jahr 1807 allein noch eine zweite Reihe von Beobachtungen bei höherer Temperatur angestellt, und diese Beobachtungen waren mit dem Ausdehnungscoëfficienten $^1/_{5412}$ für Quecksilber und 0,00375 für Luft reducirt worden. Auf Veranlassung Biot's hat Caillet (3) die Reduction beider Beobachtungsreihen mit den Coëfficienten $^1/_{5550}$ für Quecksilber und 0,003665 für Luft neuerdings ausgeführt und als mittlere Resultate folgende Werthe für das Brechungsvermögen der Luft bei 0° und 760^{mm} Druck erhalten : Optik der Atmosphäre. Brechkraft der atmosphärischen Luft.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 93. 101. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 87. 100. — (3) Compt. rend. XL, 32; Instit. 1855, 30.

Brechkraft der atmosphärischen Luft.

Aus der ersten Reihe	. . .	0,0005883748
Aus der zweiten Reihe	. .	0,0005872786
	Mittel	0,0005878267

während Delambre's von Laplace adoptirter Werth gleich 0,000588094 war. Der Unterschied ist völlig unerheblich, wie sich deutlich zeigt, wenn man die atmosphärische Refraction für 45° Zenithdistanz mittelst beider Werthe nach der Laplace'schen Formel berechnet. Es ergiebt sich die Refraction :

	bei 0°	bei 10°
mit Biot's Coëfficient . . .	60″,472	58″,37
mit Delambre's Coëfficient . .	60 ,500	58 ,86 (Ivory)

Dispersion des Lichtes in der Atmosphäre.

Montigny (1) hat beobachtet, daſs Sonne und Mond beim Auf- und Untergehen am oberen Rand einen blauen, am unteren einen rothen Saum zeigen, eine Folge der Dispersion in der Atmosphäre. Ein durch die Mitte der farbigen Bogen gezogener Durchmesser stand nicht vertical, sondern neigte das obere Ende bei Sonnenaufgang nach Süden, bei Sonnenuntergang nach Norden. Die Fixsterne, welche nahe am Horizonte stehen, geben ein kleines Farbenspectrum, dessen Länge von mehreren Astronomen gemessen worden ist. Montigny leitet aus diesen Messungen die folgenden Brechungscoëfficienten der atmosphärischen Luft für verschiedene Farbenstrahlen ab :

Mittleres Roth . . .	1,00029242
Gelb	1,00029438
Blaugrün	1,00029530
Aeuſserstes Blau . . .	1,00029654

Mit diesen Coëfficienten ergab sich eine gute Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Berechnung der totalen Länge der Sternspectren :

Zenithdistanz	87°13′35″,6	86°39′2″,0	86°35′59″,1	86°11′58″,6
Beobachtete Länge	11″,26	11″,05	10″,32	8″,25
Berechnete Länge	11 ,22	10 ,48	10 ,31	9 ,75

Und für die Zenithdistanzen von 10 zu 10 Grad ergeben sich folgende Längen der Sternspectra :

(1) Instit. 1855, 88 ; vgl. Jahresber. f. 1854, 176.

Zenithdistanz .	90°	80°	70°	60°	50°	40°
Länge . .	28″,9	4″,7	2″,3	1″,4	1″,0	0″,7

Theorie der atmosphärischen Strahlenbrechung.

Biot (1) hat mit der rühmlichen Sorgfalt und Beharrlichkeit, welche diesen Physiker auszeichnet, eine Analyse der Arbeiten von Ivory (2) und Bessel (3) über atmosphärische Strahlenbrechung vorgenommen, um zu entscheiden, welches Zutrauen den auf diese Arbeiten gegründeten Refractionstafeln, im Vergleich zu den von Laplace gegebenen, zu schenken sei. Da bis zu einer Zenithdistanz von 80° die Refractionen von der Brechkraft und der Spannung der Luft am Beobachtungsorte allein bedingt und von den noch keineswegs festgestellten Gesetzen der Abnahme dieser Elemente mit zunehmender Höhe unabhängig sind, so würden die von den genannten Astronomen gegebenen Tafeln innerhalb dieser Grenzen keine Verschiedenheit enthalten können, wenn bei ihnen nicht das Bestreben obgewaltet hätte, sämmtliche Refractionen bis zum Horizont auf dem Grunde theoretischer Betrachtungen aus einer einzigen Formel herzuleiten. Laplace hat nach dem Vorgange von Kramp (4) bereits die allgemein gültige Refractionsformel entwickelt, allein seine, sowie die von den übrigen Forschern berechneten Werthe können für die Zenithdistanzen zwischen 80° und 90° nur für einen mittleren, ideellen Zustand der Atmosphäre Gültigkeit haben, und die wirklichen Refractionen müssen um die berechneten Mittelwerthe, vermöge der Störungen, welche die Lichtstrahlen auf ihrer langen, durch der Erde benachbarte Luftschichten gehenden Bahn oft in grofsen Entfernungen vom Beobachtungsorte erleiden, beträchtlich schwanken, und es giebt zur Zeit kein Mittel, den Werth solcher Störungen irgendwie in

(1) Compt. rend. XL, 83. 145. 386. 498; ein Resumé seiner Arbeit giebt Biot Compt. rend. XL, 597. — (2) Phil. Trans. 1823 u. 1838. — (3) Fundamenta astronomiae, caput IV; vgl. Tabulae Regiomontanae desselben Verfassers. — (4) Kramp, Analyse des réfractions astronomiques et terrestres.

Theorie der atmosphärischen Strahlenbrechung.

Rechnung zu nehmen. Laplace begnügte sich, die dritte, durch die Brechkraft und den Luftdruck am Beobachtungsorte noch nicht festgestellte Constante der allgemeinen Refractionsformel so zu bestimmen, dafs diese Formel den Werth der Horizontalrefraction in Uebereinstimmung mit dem aus zahlreichen Beobachtungen festgestellten Mittel ergiebt, während Ivory und Bessel es vorzogen, eine hypothetische Constitution der Atmosphäre selbst, natürlich für einen mittleren Gleichgewichtszustand derselben, zu Grunde zu legen. Biot giebt nun als Resultat seiner ausführlichen Analyse, auf welche hier im Einzelnen einzugehen uns der Raum nicht gestattet, an, dafs Ivory den anfänglich gemachten Voraussetzungen über die Constitution der Atmosphäre im Verlaufe seiner Entwickelungen keineswegs treu geblieben, vielmehr auch wieder zu empirischer Bestimmung der Coëfficienten gegriffen habe, so dafs er in keiner Weise mehr leiste, als durch die Arbeit von Laplace bereits geschehen sei. Bezüglich der Entwickelungen von Bessel bemerkt Biot, dafs das Bestreben, alle Refractionen bis zum Horizont aus einer einzigen, für einen hypothetischen Zustand der Atmosphäre abgeleiteten Formel zu berechnen, diesen Forscher verleitet habe, nicht nur die dritte Constante der Refractionsformel seiner Hypothese anzupassen, sondern auch den Bestand der von der Brechkraft der Luft am Beobachtungsorte offenbar allein abhängigen Constante anzutasten und für dieselbe, unter Zuziehung von zahlreichen, bis zum Horizonte herabgehenden Beobachtungen, einen wahrscheinlichsten Mittelwerth abzuleiten, welcher aber die Refractionen zwischen 0° und 80° Zenithdistanz zu klein gebe. Die Abweichungen sind indessen so unbedeutend, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	Zenithdistanz	45°	60°	75°	80°
t = 0°	Laplace :	60″,501	104″,561	222″,710	332″,344
	Bessel :	60 ,296	104 ,200	221 ,830	330 ,944
	Unterschied :	— 0″,205	— 0″,361	— 0″,880	— 1″,400

dafs es wohl nicht ganz gerechtfertigt sein dürfte, in der

Bessel'schen Behandlung des Refractionsproblems mit Biot keinen Fortschritt erblicken zu wollen.

Theorie der atmosphärischen Strahlenbrechung.

Am Schlusse seiner Arbeit deutet Biot an, durch welche Methode der Beobachtungen man zur Kenntnifs der Refractionen für gröfsere Zenithdistanzen als 80°, sowohl ihrer mittleren Werthe, als der etwaigen periodischen Abweichungen von diesen letzteren, gelangen könne.

Baeyer (1) hat eine sehr klare Entwickelung der Formeln für die Strahlenbrechung in der Atmosphäre gegeben, und Betrachtungen über die Grenze, Höhe und Temperatur der Atmosphäre daran geknüpft. Die Höhe der Atmosphäre findet er = 26989 Toisen, während Arago aus der Dämmerung sie = 30228 Toisen bestimmt hatte.

Flimmern der Fixsterne.

Arago hat bekanntlich das Flimmern der Fixsterne aus der Interferenz von Strahlen erklärt, welche, vermöge der unruhigen und dishomogenen Beschaffenheit der Atmosphäre, auf verschiedenem Wege, also mit einem Gangunterschiede in's Auge des Beobachters gelangen. Aus dieser Hypothese erklärt sich vollkommen der momentane Farbenwechsel beim Flimmern, und der besondere Umstand, dafs die brechbareren Strahlen häufiger zu fehlen scheinen, als die rothen und rothgelben. Montigny (2) glaubt dagegen einer andern Erklärung den Vorzug geben zu müssen. Er glaubt, dafs das Intermittiren des Glanzes durch totale Reflexion an dünneren Luftmassen, welche zuweilen in den Weg der Strahlen treten, bedingt sei. Da vermöge der Dispersion des Lichtes in der Atmosphäre die verschieden brechbaren Strahlen, welche im Auge des Beobachters das weifse Lichtbild des Sternes formiren, verschiedene Bahnen beschrieben haben, Bahnen, welche in gröfserer Entfernung vom Auge des Beobachters sehr merklich aus einander weichen, so erklärt Montigny den Farbenwechsel beim Flimmern aus partieller Abwendung der Strahlenmasse durch

(1) Astronom. Nachrichten XLI, 305 (Nr. 980 u. 981). — (2) Instit. 1855, 399.

Flimmern der Fixsterne. totale Reflexion, da dünnere Luftmassen die Bahn eines Farbenstrahles durchziehen können, ohne diejenigen eines andern zu treffen. Da aber die brechbareren Strahlen bekanntlich den gröfseren Theil des Spectrums ausmachen, so erklärt Montigny hieraus das vorzugsweise Verschwinden dieser, also den vorzugsweise auftretenden Wechsel des weifsen Lichtes in Roth oder Rothgelb. Plateau, welcher über Montigny's Arbeit der belgischen Academie Bericht erstattet hat, deutet eine experimentelle Methode an, um zwischen Arago's und Montigny's Theorie zu entscheiden. Bei den Sternen in der Nähe des Zeniths kann nach der letzteren Theorie wohl noch ein Flimmern, aber wegen des Fehlens der Dispersion kein merklicher Farbenwechsel stattfinden; dieser mufs dagegen besonders merklich bei Sternen in der Nähe des Horizontes hervortreten. Arago's Theorie läfst auch im Zenith selbst noch Farbenwechsel beim Flimmern zu, wenn auch die ganze Erscheinung mit geringerer Stärke auftreten mufs, als in der Nähe des Horizontes.

B. Donati (1) hat eine Relation der Erklärungen Arago's und Montigny's für das Fixsternflimmern gegeben und dieselbe mit einigen eigenen Bemerkungen begleitet. Insbesondere theilt er mit, dafs er Flimmern mit Farbenwechsel niemals in der Nähe des Zeniths beobachtet habe, und beschreibt einen Versuch, die Erscheinung des weifsen und farbigen Flimmerns nachzuahmen. Eine glänzende Metallkugel giebt in grofser Entfernung einen weifsen Lichtpunct, ein in der Nähe der Kugel angebrachtes Prisma sendet aufserdem dem Beobachter noch ein Farbenbild desselben Punctes zu. Da aber das Auge nur in Einen der divergirenden Farbenstrahlen taucht, so sieht es aufser dem weifsen noch einen einfarbigen Lichtpunct. Donati führt nun an, dafs er in Folge der Bewegungen der Luft zwar beide Puncte flimmern sah, aber Far-

(1) Cimento II, 336.

benwechsel nur bei dem farbigen, niemals bei dem weifsen Puncte wahrnahm. Er schliefst hieraus, dafs das farbige Flimmern wohl eher auf der atmosphärischen Dispersion, als auf der Interferenz beruhen möge. Uebrigens stimmt Donati der Ansicht Montigny's, wonach die Intensitätsänderungen durch theilweise Abwendung des Lichtes durch totale Reflexion entstehen sollen, nicht bei, sondern sucht die Ursache jener Erscheinung in dem Vorüberziehen von Luftschichten von wechselnder Durchsichtigkeit. Träte in der That die totale Reflexion unter den angeführten Umständen ein, so müfsten nach Donati's Meinung öfter Doppelbilder der Sterne, ähnlich wie bei den terrestrischen Luftspiegelungen, zu sehen sein. Flimmern der Fixsterne.

Mossotti (1) hat, mit Rücksicht auf die von Montigny gegebene Erklärung des Flimmerns, aus den bekannten Grundgleichungen der atmosphärischen Refraction abgeleitet, wie weit die Farbenstrahlen eines Sternes auseinanderweichen. Er legte dabei Struve's Beobachtung von *α Piscis*, in 88°33′ Zenithdistanz, zu Grunde, welche ein durch die Dispersion in verticalem Sinne auf 22″ verlängertes Bild ergab, während das horizontale nur 8″ scheinbaren Durchmesser hatte. Mossotti fand, dafs der äufserste rothe und der äufserste violette Strahl von solchen weifsen Strahlen in's Auge gesendet werden, welche aufserhalb der Atmosphäre parallel in einem Abstande von $8^m,79$ verlaufen. Der Abstand dieser Strahlen wird hiernach in einer Höhe, in welcher noch einflufsreiche atmosphärische Störungen denkbar sind, allerdings sehr gering.

Aeltere Beobachtungen über vorzüglich starke Intensität des Zodiacallichtes in niederen Breiten und gröfserer Höhe über der Meeresfläche wurden von Humboldt (2) mitgetheilt. Zodiacallicht.

(1) Cimento II, 344. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 517; Pogg. Ann. XCVII, 138; Compt. rend. XLI, 613; Arch. ph. nat. XXX, 227.

Luftspiegelung.

Von Parès (1) sind Beobachtungen von Luftspiegelungen mit interessantem Detail mitgetheilt worden. Bigourdan (2) beschreibt Luftspiegelungen, welche nach seiner Angabe constant in Paris beobachtet werden können.

Desgleichen sind von Capocci (3) Luftspiegelungen und verwandte Phänomene beschrieben worden, welche er in der Nähe von Neapel beobachtete.

Physiologische Optik. Hof um Kerzenflammen, den Mond u. a.

H. Meyer (4) hat Beobachtungen über den die Flamme eines Lichtes umgebenden Hof und Betrachtungen über die physikalische Erklärung dieses Phänomens mitgetheilt. Denselben Hof giebt Meyer an bei ganz heiterem Himmel auch um den Mond wahrgenommen zu haben; jedenfalls beziehen sich seine Mittheilungen nicht auf solche Höfe, welche durch eine besondere Beschaffenheit der Atmosphäre, durch Dunstbläschen bedingt sind, sondern auf solche, deren Entstehung aus der Organisation der Augenmedien abzuleiten ist. Meyer scheint übrigens, obgleich er ältere Literatur über diesen Gegenstand (5) beibringt, übersehen zu haben, dafs derselbe neuerdings von Beer (6) zur Sprache gebracht worden ist. Meyer hat zwar mehr farbige Ringe unterschieden, als der letztgenannte Physiker; seine Messungen der scheinbaren Durchmesser schwanken aber beträchtlich um die besser übereinstimmenden Resultate, welche Beer mit einigen Andern gewonnen hatte. Es wird nicht erforderlich sein, Meyer in den Betrachtungen zu folgen, welche zeigen sollen, dafs nicht die Brechung und Lichtzerstreuung in Tröpfchen der Thränenfeuchtigkeit Ursache des Phänomens sein können, da von Beer (7) schon Beweise für die Entstehung durch Beugung beigebracht worden

(1) Compt. rend. XLI, 87; Instit. 1855, 256. — (2) Compt. rend. XLI, 541; Instit. 1855, 345. — (3) Cimento II, 329. — (4) Pogg. Ann. XCVI, 235. — (5) Phil. Trans. 1796, 259; Gehler's phys. Wörterb., V; Pogg. Ann. XXVII, 480; LXXXII, 129 u. XCII, 324. — (6) Jahresber. f. 1851, 187; f. 1853, 222. — (7) Pogg. Ann. LXXXIV, 518; vgl. auch Priestley's Geschichte der Optik, übersetzt von Klügel, S. 440.

sind. Ob die faserige Structur der Linse, wie Beer vermuthet, oder das eigenthümliche, die Hornhaut durchziehende Netzwerk, welches erst neuerdings genauer untersucht und als aus Röhrchen bestehend erkannt worden ist, die beugende Wirkung äufsert, ist noch nicht ausgemacht. Es ist übrigens leicht möglich, dafs die von verschiedenen Beobachtern so abweichend gefundenen scheinbaren Durchmesser der Lichtringe auf individuellen Structurverschiedenheiten beruhen. Aber so grofs sind diese Ungleichheiten bei Weitem nicht, als bei dem bekannten Mondhofe, dessen Gröfse von der Feinheit der Dunstbläschen in der Atmosphäre abhängt. Hof um Kerzenflammen, den Mond u. a.

Meyer erklärt die geringe Empfindlichkeit der Netzhaut in der Nähe des Kerzenbildes aus der abschwächenden Wirkung des gebeugten Lichtes. Wie er auch die Entstehung der Löwe'schen Ringe auf die nämliche Ursache zurückführen will, ist uns nicht vollkommen klar geworden.

Sphärische Aberration u. Beugungserscheinungen am menschlichen Auge.

H. Meyer (1) hat zu zwei früher in diesen Berichten (2) erwähnten Abhandlungen Zusätze publicirt. Der eine betrifft die sphärische Aberration im Auge, welche durch in's Gebiet der Irradiationserscheinungen gehörige Phänomene noch näher erwiesen werden soll. Der zweite handelt von den hellen Streifen, welche man beim directen Betrachten einer Lichtquelle wahrnimmt, wenn man das Augenlid vor die Pupille herabsenkt. Meyer ist der Ansicht, dafs diese Streifen nicht allein durch das an der Thränenfeuchtigkeit des Augenlids reflectirte Licht, sondern auch durch Beugung der reflectirten Strahlen am Rande der Iris entstehen. Bestimmte Belege für diese Ansicht werden jedoch nicht angeführt.

Physiologie des Gesichtssinnes.

Von Jago (3) sind Bemerkungen über die Physiologie des Sehens mitgetheilt worden.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 603 u. 607. — (2) Jahresber. f. 1853, 221 u. 223. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 305; X, 55; Instit. 1855, 222.

Physiologie des Gesichtssinnes.

Von den in dem vorjährigen Jahresberichte (1) erwähnten physiologischen Studien von Czermak sind Fortsetzungen (2) erschienen, welche theilweise die Physiologie des Gesichtssinnes behandeln. Bekanntlich ist nach Czermak das Auge in jedem Augenblick nicht für irgend einen bestimmten Punct, sondern für eine durch Nahpunct und Fernpunct begrenzte Sehlinie angepafst, welche diesseits des Nahepunctes, nach dem Auge hin, und jenseits des Fernpunctes, von dem Auge weg, in spitze Kegel, deren Querschnitte die Abweichungskreise repräsentiren, auseinandergeht. Czermak macht nun darauf aufmerksam, dafs, nach A. Fick's Beobachtung, nach welcher dem verticalen Meridianschnitt des Auges eine andere Sehweite als dem horizontalen zukommt, jene Kegel mit elliptischer Basis gedacht werden müssen. — Für das seitlich indirecte Sehen verwandeln sich, vermöge des geringeren dabei herrschenden Unterscheidungsvermögens, die Kegel immer mehr in solche mit kreisförmiger Basis, die Sehlinie wird weniger scharf, bis sie endlich mit den Kegeln in einen Cylinder verschmilzt.

Czermak bespricht ferner die Momente, welche bei der Schätzung der Entfernung mitwirken, und macht darauf aufmerksam, dafs aufser den anerkannten Einflüssen der Accommodationsanstrengung und der Convergenz der Sehaxen auch die Lichtstärke und die Gröfse der Zerstreuungskreise nicht unmerklich mitwirken. Bezüglich letzterer gelte der Satz : Ein diesseits des Accommodationspunctes befindlicher Gegenstand wird um so näher, ein jenseits des Accommodationspunctes liegender Gegenstand wird um so entfernter erscheinen, je gröfser die Zerstreuungskreise sind, welche an ihm wahrgenommen werden. Bezüglich der Lichtstärke erklärt Czermak die Ansicht Ludwig's, wonach dieses Moment nur jenseits der deutlichen Sehweite,

(1) Jahresber. f. 1854, 185. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 425; XVII, 563.

da, wo die Gegenstände mit fast parallelen Strahlen aufgefafst werden, Einflufs auf die Schätzung der Entfernung gewinne, für nicht gegründet, da in Gemälden, welche in der deutlichen Sehweite betrachtet werden, gerade durch die Lichtvertheilung der Eindruck körperlicher Formen hervorgebracht werde und Aehnliches nach Cramer's (1) Beobachtung auch bei stereoscopischen Versuchen sich herausstelle. Physiologie des Gesichtssinnes.

Wenn man einen Gegenstand nahe an das Auge bringt, während dieses für die Ferne accommodirt ist, und dann zwischen Gegenstand und Auge ein Kartenblatt mit punctförmigem Diaphragma schiebt, so erscheint der Gegenstand vergröfsert. Schiebt man nun das Diaphragma auf der Sehaxe hin und her, so bemerkt man, dafs die Vergröfserung merklich zu- oder abnimmt, je nachdem das Kartenblatt sich vom Auge entfernt oder demselben sich nähert. Der Gegenstand scheint mit der wachsenden Vergröfserung zugleich gegen das Kartenblatt heranzutreten, bei abnehmender Vergröfserung aber zurückzuweichen. Hier sind es wesentlich die Lichtstärke (welche beim Entfernen des Diaphragma's vom Auge zu-, nicht abnimmt, wie Czermak meint) und die Zerstreuungskreise, welche das Urtheil bezüglich der Gröfse und Entfernung bestimmen.

In dem Abschnitte über den Zusammenhang zwischen der Convergenz der Augenaxen und dem Accommodationszustand sucht Czermak eine gröfsere Anzahl von Erscheinungen auf das Princip einer instinctiven Tendenz, deutlich und einfach zu sehen, zurückzuführen. Auch auf die Abschnitte, worin der Verfasser die in verticaler Richtung auseinander tretenden Doppelbilder (2) (welche dann entstehen, wenn die beiden Sehaxen merklich ungleiche Neigung gegen den Horizont haben) und die unempfindliche Stelle der Retina bespricht, gehen wir hier nicht näher ein.

(1) Bijdrage tot de Verklaring der zoogenaamde Irradiatie Verchynselen. Nederl. Lancet, 1854. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 167.

Physiologie des Gesichtssinnes.

Für die schon im vorjährigen Berichte (1) erwähnte Modification des Scheiner'schen Versuchs (mit verschiedenfarbigen Diaphragmen) hat Czermak einen sehr bequemen Apparat construirt. Derselbe besteht aus zwei verticalen Kreisscheiben, welche neben einander in gleicher Höhe an einem gemeinschaftlichen Handgriffe befestigt sind, an welchem aufserdem noch an der Stelle, wo die Kreisumfänge sich berühren, ein Blättchen mit den beiden zum Scheiner'schen Versuche nothwendigen Diaphragmen angebracht ist. Am Umfange jeder der beiden Kreisscheiben sind sieben kreisförmige Diaphragmen angebracht, deren eines leer gelassen ist, während die übrigen mit verschiedenfarbigen Gläsern besetzt sind. Man kann durch Drehen der Kreisscheiben beliebige Farbencombinationen vor den beiden Diaphragmen des kleinen Blättchens hervorbringen.

Ferner beschreibt Czermak einen Apparat, in welchem die Effecte der Stampfer'schen Wunderscheibe (Thaumatrop, Phorolyt) und des Stereoscops vereinigt sind. Eine Anzahl stereoscopischer Photographieen in solcher Reihenfolge, dafs sie aufeinander folgende Phasen einer nach dem Beobachter hin- oder von diesem abgekehrten Bewegung körperlicher Objecte darstellen, sind auf den Seitenflächen eines vielseitigen, um eine horizontale Axe drehbaren Prisma aufgeklebt. Ein prismatischer Gürtel aus Pappscheiben umschliefst das Prisma in einigem Abstande, und jede Pappscheibe enthält eine der Axe des Prisma parallele Spalte von einigen Linien Breite. Wird Prisma sammt Gürtel in Rotation versetzt, nachdem man den die Linsen enthaltenden Theil eines Stereoscops in passender Entfernung von den auf dem inneren Prisma aufgeklebten Zeichnungen angebracht hat, so entsteht der täuschende Effect der Bewegung z. B. einer Pyramide, welche in senkrechter Richtung zur Gesichtsfläche des Beobachters emporzuwachsen oder zusammenzuschrumpfen scheint.

(1) Jahresber. f. 1854, 187.

Czermak beschreibt endlich noch einen Versuch zur Demonstration der Chromasie des Auges. Man soll einen 1 bis 2 Linien im Durchmesser haltenden Kreis von etwa 20 Löchelchen mit einer feinen Nadel in ein Kartenblatt stechen und dasselbe gegen einen weifs erleuchteten Hintergrund halten. Je nach der Entfernung vom Auge gehen die gelben oder blauen Farbensäume der durch die Löchelchen gedrungenen Strahlen im Centrum des Kreises zusammen. Eine längere Erörterung, jedoch mehr psychologisch als optisch-physiologischen Inhaltes, widmet Czermak dem Problem des Aufrechtsehens, indem er zugleich die Unzulänglichkeit der von L. Fick (1) gegebenen Erklärung darthut. Physiologie des Gesichtssinnes.

Stellwag (2) hat in einer sehr ausführlichen Abhandlung die Accommodationsfehler des Auges, die Kurzsichtigkeit, Fernsichtigkeit und Uebersichtigkeit behandelt. Unter letzterer versteht er eine solche Einrichtung des Sehapparates, welche selbst die Accommodation für das scharfe Sehen in grofse Entfernung entweder mit Mühe oder gar nicht herzustellen erlaubt. Ohne dem Gang der meist nur Bekanntes zusammenstellenden Abhandlung zu folgen, heben wir nur einzelne Bemerkungen heraus. Zunächst die Erklärung, welche Stellwag von dem Vorhandensein einer Sehlinie (3) anstatt eines Accommodationspunctes giebt. Ein Punct wird danach scharf gesehen, wenn die Vereinigung der von ihm ins Auge gedrungenen Strahlen innerhalb eines der Netzhautzapfen stattfindet, welche die sogenannte stabförmige Schichte bilden. Da diese nach Kölliker im Grunde des Auges eine Länge von 0''',036 haben, so entspricht dieser die Länge der Accommodationslinie oder natürlichen Sehlinie aufserhalb des Auges, welche mit der deutlichen Sehweite zunimmt. Es wird hierdurch die Nothwendigkeit accommodativer Veränderungen des Auges, Accommodationsfehler des Auges.

(1) Jahresber. f. 1854, 181. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 187. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 186; diesen Jahresber. S. 162.

Accommodationsfehler des Auges. namentlich bei gröfserer Entfernung der Objecte, beschränkt. Offenbar mufs hiernach das Accommodationsvermögen Kurzsichtiger, auch bei gleicher Fähigkeit der Accommodationsmuskeln, wegen der kleineren natürlichen Sehlinie, scheinbar geringer sein. — Wegen des Vorhandenseins dieser Sehlinie erklärt Stellwag die gebräuchlichen Optometer für unvollkommene Werkzeuge, da es nicht sicher sei, welchen Punct der Sehlinie man bestimme, und man eigentlich zur Characteristik des Auges Nah- und Fernpunct der natürlichen Sehlinie, sowie den Accommodationsumfang kennen müsse. Die erworbenen Augenfehler beruhen nach Stellwag auf einem Nachlassen der Elasticität des Accommodationsmuskels. Die Abnahme der Myopie im Alter besteht nach ihm ausschliefslich in einer Annäherung des Nahepunctes an den Fernpunct, also einer Abnahme der natürlichen Sehlinie.

Nah- u. Fernsichtigkeit. Jobard (1) theilt mit, dafs er zu verschiedenen Zeiten seines Lebens sich ganz nach Belieben Fernsichtigkeit oder Kurzsichtigkeit durch anhaltende Uebung des Auges angewöhnt habe, so dafs er bei mehrmaligem Wechsel jeder Unterstützung durch sonstige optische Hülfsmittel habe entbehren können.

Sehen mit zwei Augen. W. B. Rogers (2) hat eine interessante Untersuchung über das Sehen mit zwei Augen veröffentlicht, in welcher mit anerkennenswerther Gründlichkeit und Klarheit alle beim gewöhnlichen und beim stereoscopischen Sehen einflufsreichen Momente behandelt worden sind. Des Zusammenhanges wegen hat Rogers vieles länger Bekannte in seine Abhandlung aufgenommen; da überdiefs fast sämmtliche Erörterungen sich an Figuren knüpfen und nur mit diesen verständlich sind, so müssen wir hier auf einen ausführlicheren Auszug verzichten und uns auf die Angabe derjenigen allgemeineren Resultate beschränken, welche Neues enthalten.

(1) Compt. rend. XL, 1294; Instit. 1855, 209. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 86. 204. 318; in kurzem Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 247.

Der erste Theil der Abhandlung erörtert einen wesentlichen Unterschied zwischen dem stereoscopischen und dem gewöhnlichen Sehen. Bei letzterem geht nämlich die Accommodation des Auges mit der Convergenz der Augenaxen Hand in Hand, so dafs der Sinus des halben Convergenzwinkels stets der Entfernung, welcher sich der optische Sehapparat anpassen mufs, umgekehrt proportional ist. Bei dem stereoscopischen Sehen variirt zwar die Convergenz der Augenaxen von einem Theil des betrachteten Gegenstandes zum andern, sie wird geringer für die hinter die Hauptbildfläche zurücktretenden, gröfser für die vortretenden Theile, die Accommodation aber bleibt begreiflicher Weise immer dieselbe, wegen des unveränderlichen Abstandes aller Theile der stereoscopischen Zeichnnng. In dieser, wie Rogers sagt, erzwungenen Scheidung der Convergenz und Accommodation liegt die Ursache des peinlichen Gefühls, welches auch Geübtere beim Betrachten mancher stereoscopischer Objecte empfinden, und ferner der Grund, warum manche Personen nur mit grofser Mühe oder gar nicht zu dem gewünschten stereoscopischen Effecte gelangen können. Sehen mit zwei Augen.

Den zweiten Theil seiner Arbeit beginnt Rogers mit einer kurzen Bemerkung über eine Eigenthümlichkeit seiner Augen, die er jedoch bei andern Beobachtern in gleicher Weise wiederfand, darin bestehend, dafs die beiden Augen bei Aenderung der Augenconvergenz zugleich eine unwillkürliche, aufwärts oder abwärts gehende Bewegung machten. Bei Rogers z. B. bewegte sich, wenn die Axen auf einen Punct jenseits der deutlichen Sehweite gerichtet wurden, das linke Auge aufwärts, das rechte abwärts. Er erkannte diese Aenderung daran, dafs, um zwei in einer Höhe liegende Stücke horizontaler Linien im Stereoscop bei geringer Convergenz der Augenaxen zur Coïncidenz zu bringen, er den Kopf etwas nach links neigen mufste, weil sonst das Bild des Linienstückes rechts sich *unter* das links gelegene projicirte. — Während horizontale, in glei-

Sehen mit zwei Augen.

cher Höhe gelegene Linienstücke, desgleichen verticale, also parallele Linienstücke, zur vollen Coïncidenz gebracht werden konnten, und dabei natürlich respective horizontale oder verticale Resultanten gaben, war die Resultante von gegeneinander geneigten Linien stets eine perspectivisch vor- oder zurücktretende Linie. Allein Rogers behauptet, daſs man bei Fixirung correspondirender Puncte auch streng genommen nur diese zur Coïncidenz bringe und die Linien in ihren übrigen Puncten auseinander zu weichen scheinen. Er stellt in dieser Beziehung als Resultat seiner Beobachtungen die folgenden Sätze auf : 1) die Augen sind von Natur oder durch Gewohnheit zu unaufhörlichen Aenderungen der Convergenz disponirt, welche unbewuſst und mit groſser Geschwindigkeit geschehen. Das stete Beibehalten eines bestimmten Convergenzwinkels legt den Augen einen Zwang auf, welcher nur mit Anstrengung ertragen wird. 2) Groſse Aenderungen der Convergenz erfordern ein merkliche, oft beträchtliche Zeit, und geschehen nicht von selbst, sondern durch einen bestimmten Willensact. 3) Die successive Vereinigung correspondirender Puncte von nur wenig gegen einander geneigten Linien geschieht rasch und unbewuſst. Bei stärkerer Neigung der Linien dagegen ist Zeit und bewuſste Anstrengung erforderlich. 4) So lange die Convergenz der Augenaxen nicht geändert wird, erhält man kein perspectivisches Bild aus zwei gegeneinander geneigten Linien. 5) Ein solches Bild entsteht nur, wenn rasch nach einander correspondirende Puncte in stetiger Folge zur Vereinigung gebracht werden. Bei weniger geneigten Linien gehören dazu geringere Aenderungen der Convergenz, daher das perspectivische Bild bei solchen leichter zu Stande kommt, als bei stark geneigten Linien. 6) Sobald man absichtlich die fortwährenden Aenderungen der Convergenz unterbricht, löst sich das perspectivische Bild auf.

Aus allem diesem geht hervor, daſs Rogers der Ansicht Wheatstone's, daſs man entsprechende stereo-

scopische Bilder zu körperlichen Formen in ihrer ganzen Ausdehnung gleichzeitig vereint sehen könne, widerspricht. Nach ihm ist diefs gleichzeitig nur für solche Querschnitte möglich, deren Umfangslinien eine gleiche Convergenz der Augenaxen erfordern, und die Körperform wird nur durch successives Betrachten gewonnen. Am Befriedigendsten sind daher nach Rogers die stereoscopischen Effecte solcher Zeichnungen, in welchen sich nicht nähere und entferntere Linien schneiden und nicht derartige parallele Linien genau oder annähernd in eine nämliche verticale Sehebene fallen. Der genannte Forscher erläutert diefs an einzelnen Beispielen. Er führt ferner aus, warum die scheinbar in gröfsere Entfernung gerückten Umrisse stärker erscheinen, so dafs eine perspectivisch geneigte Linie, welche aus dem Zusammengehen zweier geneigten Linien entstanden ist, keilförmig verdickt erscheint in den von dem Beobachter abgewendeten Theilen, zugespitzt oder verdünnt in den scheinbar dem Beobachter genäherten Theilen; daher stereoscopische Zeichnungen mit Rücksicht hierauf mit ungleich starken Umrifslinien gezeichnet sein sollten. Sehen mit zwei Augen.

Rogers geht noch weiter, indem er behauptet, dafs eine einzige physische, gegen den Beobachter geneigte Linie, wie z. B. ein gerades Stück Draht, wenn man einen bestimmten Punct fixire, sich in zwei sich schneidende Linien, entsprechend den beiden stereoscopischen Projectionen, auflöse, und er beschreibt ein Instrument, welches insofern das Complement zu dem Stereoscop bildet, als es dient, die Auflösung der einfachen perspectivischen Linie in ihre, den beiden Augen entsprechenden Projectionen zu beobachten.

Uebrigens ist es, Rogers zufolge, keineswegs erforderlich, die Convergenzänderungen auf die ganze Ausdehnung einer Linie, oder der Umrisse eines stereoscopischen Bildes zu erstrecken; es genügt zur Vermittelung der Coïncidenz, wenn eine Anzahl stetig zusammenhängender Theile zur Vereinigung gebracht sind, um die Vorstellung der einheitlichen Ursache zu gewinnen.

Sehen mit zwei Augen.

Wenn die Vereinigung z. B. zweier geneigten Linien eingetreten ist, so nimmt die Resultante einen anderen Ort ein, als jede der Componenten für sich. Rogers nennt das Vermögen der Augen, eine solche Verschiebung einzuleiten, das binoculare Richtvermögen, und erläutert dasselbe durch eine Anzahl sinnreicher Versuche. Diese führen ihn auf den Widerspruch Wheatstone's gegen die Theorie der correspondirenden Netzhautstellen. Wenn die rechte stereoscopische Zeichnung eine verticale Linie und eine dieselbe schneidende geneigte Linie enthält, die linke Zeichnung nur eine verticale Linie, so kann letztere mit der geneigten Linie rechts zu einem perspectivischen Bilde vereinigt werden, welches dann noch von der Verticallinie rechts durchschnitten, oder auch vor oder hinter dieser hergehend erscheint. Obgleich hierbei die beiden Verticallinien auf entsprechende Netzhautstellen fallen, sind sie dennoch nicht zu einem einheitlichen Bilde vereinigt. Rogers beschränkt daher die Gültigkeit des Gesetzes für die entsprechenden Netzhautstellen auf die Fälle, in welchen nicht die rechte oder linke Composante durch binoculare Richtung aus ihrer normalen Lage verschoben ist. — Schliefslich behandelt Rogers noch die Composition von horizontalen Linienstücken von ungleicher Länge, welche durch Marken (kleine Verticalstriche) an den Endpuncten begrenzt und in gleicher Höhe gelegen sind. Auch aus solchen Linien gelang es dem genannten Beobachter eine perspectivische Resultante zu erhalten, welche natürlich auch horizontal lag, aber nicht mehr einen rechten Winkel mit der Halbirungslinie des Augenaxenwinkels bildete, wie die Composanten.

Soret (1) erörtert die von ihm gemachte Wahrnehmung, dafs ein Drahtnetz aus lauter gleichen Maschen beim Betrachten mit zwei Augen je nach Belieben in gröfserer oder geringerer Entfernung gesehen werden kann. Die Erschei-

(1) Arch. ph. nat. XXX, 136.

nung ist übrigens schon mit ausreichender Ausführlichkeit von Brewster (1) beschrieben und erklärt worden. Sehen mit zwei Augen.

Betrachtungen über Doppeltsehen sind von Emsmann (2) mitgetheilt worden, insbesondere eine Formel, welche die Gröfse des Auseinanderrückens der Doppelbilder als Function des Abstandes von dem Horopter ausdrückt, eine Formel, auf deren Entwicklung wir hier nicht eingehen, weil dieselbe ohne die beigegebene Figur nicht wohl verständlich sein würde.

Dubrunfaut (3) hat beobachtet, dafs wenn man ein helles Object einmal mit *zwei*, das anderemal mit *einem* Auge betrachtet, dasselbe in beiden Fällen gleich hell erscheint. Damit in Uebereinstimmung fand er, dafs die Pupille in dem offenbleibenden Auge von dem ersten Versuch zum zweiten ihren Durchmesser im Verhältnifs von $1 : \sqrt{2}$, die Fläche also im Verhältnifs von $1 : 2$ vergröfserte. Dubrunfaut will jedoch dem Satze, dafs das Lumen der Pupille im umgekehrten Verhältnifs der Lichtintensität des betrachteten Objects stehe, keine allgemeine Gültigkeit beigemessen wissen. Er schliefst endlich daraus, dafs ein Auge bezüglich der Intensität für zwei vicariren kann, dafs der Sehapparat, einschliefslich des Nerven, eine Empfindung der Lichtstärke nicht besitze, welche erst im Gehirne vermittelt werde. Helligkeit beim Sehen.

Denzler (4) hat auf die scheinbare Verzerrung in den Bildern naheliegender Gegenstände in stark vergröfsernden Fernröhren aufmerksam gemacht, darin bestehend, dafs die entfernteren Dimensionen zu grofs erscheinen. Er giebt die Erklärung, dafs die perspectivische Verjüngung für den näher gerückten Augenpunct zu gering sei und darum das nach richtiger Perspective urtheilende Auge die weiter gelegenen Dimensionen zu grofs erblicke. Optische Täuschung.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 216. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 588. — (3) Compt. rend. XLI, 1087; Instit. 1855, 453. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVIII; 152, aus den Mittheil. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, 8. Heft, S. 216.

Beurtheilung der Horizontalität.

Bravais (1) hat durch Versuche ausgemittelt, dafs bei Beurtheilung des Parallelismus zweier Horizontalen ein mittlerer Fehler von 10′ im Sehwinkel begangen werde und das Maximum des Fehlers sich etwa auf 20′ belaufe.

Theorie des Glanzes.

Brewster (2) hat Dove's (3) bekannte Theorie des Glanzes durch folgendes Experiment zu widerlegen gesucht. Wenn man eine einförmig weifse Fläche ohne Umgrenzung im Stereoscop dem einen Auge darbietet und eine einförmig schwarze Fläche dem andern Auge, so erhält man den Eindruck des Glanzes nicht. Dove (4) hat den kritischen Bemerkungen Brewster's, welche nach seiner Ansicht die aufgestellte Theorie mehr bestätigen, als widerlegen, Erläuterungen zugefügt.

Subjective Farben.

H. Meyer (5) giebt an, dafs die Complementärfarben, welche auf einem weifsen Papierstreifen auftreten, welcher auf oder neben einen farbigen Grund gelegt wird, besonders deutlich wahrnehmbar werden, wenn man das farbige und weifse Papier mit einem Blatte sehr dünnen Briefpapiers überdeckt.

Von Marianini (6) ist eine Beobachtung über subjective Farben mitgetheilt worden.

Chemische Wirkungen des Lichts. Photochemische Messungen.

So wünschenswerth es erscheint, für die chemische Kraft der Lichtstrahlen ein Mefsinstrument zu besitzen, so ist doch aufser Claudet's (7) Photographometer, welches zwar zu photographischen Zwecken, nicht aber zu scharfen wissenschaftlichen Bestimmungen genügend sein dürfte, kein derartiges Instrument angegeben worden. Wittwer (8) glaubt sich überzeugt zu haben, dafs die Menge Salzsäure, welche in reinem Chlorwasser unter dem Einflusse des

(1) Compt. rend. XL, 612; vgl. auch Szokalski's Arbeit über den nämlichen Gegenstand im Jahresber. f. 1853, 223. — (2) Instit. 1855, 375; Athenaeum 1855, 1120. — (3) Jahresber. f. 1851, 194. — (4) Berl. Acad. Ber. 1855, 691; Instit. 1856, 118. — (5) Pogg. Ann. XCV, 170; Ann. ch. phys. [3] XLV, 507; Phil. Mag. [4] IX, 547. — (6) Cimento I, 165; Arch. ph. nat. XXX, 325. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 233; f. 1849, 158. — (8) Pogg. Ann. XCIV, 597.

Lichtes gebildet wird, ein Mafs der photochemischen Kraft abgeben könne. Seine Entwickelungen gründen sich auf die Voraussetzung, für welche er experimentelle Belege beigebracht hat, dafs bei gleicher Beleuchtung die Menge der gebildeten Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional ist, also weder die gröfsere oder geringere Menge des beigemischten Wassers, noch die der gebildeten Salzsäure von Einflufs auf die Stärke der Zersetzung sei. Hiervon ausgehend gelangt er zu dem Ausdruck $J = \frac{\log S - \log s}{t \,.\, \log e^{*}}$ für die chemische Intensität des Lichtes, worin S die Stärke des Chlorwassers am Anfang des Versuches, s die Stärke nach der Wirkungszeit t bedeuten und als Einheit dieser Stärke Chlorwasser angenommen ist, welches in 1000 Gewichtstheilen 1 Gewichtstheil Chlor enthält. Photochemische Messungen.

Bunsen u. Roscoe (1) haben eine kritische Beleuchtung von Wittwer's Untersuchung veröffentlicht, worin sie deren Resultate stark in Zweifel ziehen. Die genannten Forscher bemerken, dafs das von Wittwer angewendete Verfahren zur Bestimmung des Chlorgehaltes des Wassers (mit durch Indig gefärbter arseniger Säure) ungenau sei, aber noch weit gröfsere Fehler (bis zu 9 Procent des Chlorgehaltes des angewendeten Chlorwassers) aus der von Wittwer vernachlässigten Gasabsorption und Gasdiffusion hervorgehen müssen. Sie zeigen, dafs die bei der Wasserzersetzung gebildete Salzsäure eine bedeutende Rückwirkung auf die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoffgase äufsert; sie erhielten endlich unter Umständen, unter welchen Wittwer, ungeachtet der Nichtberücksichtigung der bezeichneten Fehlerquellen, gleiche Werthe für die Intensität der chemischen Strahlung gefunden hatte, sehr ungleiche Werthe. Bunsen und Roscoe gelangen daher schliefslich zu dem Satze, dafs die wasserzersetzende Wirkung des Chlors weder der Dauer, noch der Intensität

(1) Pogg. Ann. XCVI, 373; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 193.

Photochemische Messungen. der Bestrahlung, noch der Stärke des Chlorwassers proportional, mithin zu photochemischer Mafsbestimmung völlig unbrauchbar sei. Die genannten Forscher versprechen in einer folgenden Abhandlung die Darlegung einer andern Methode, welche ihnen gestattet habe, eine Reihe sehr einfacher Beziehungen des Lichtes zur chemischen Wirkung aufzufinden.

Wittwer (1) hat diese Kritik nicht ohne Antwort gelassen. Er bemerkt, da es sich bei seinen Versuchen nicht um Bestimmung der absoluten, sondern nur der relativen Stärke der Chlorwasser handle, so vermindere sich der von Bunsen u. Roscoe auf 9 pC. angeschlagene Fehler auf höchstens 1,6 pC. Aus den Versuchen dieser Forscher selbst aber lasse sich der Beweis führen, dafs die Gegenwart kleiner Mengen durch Insolation gebildeter Salzsäure die fernere Zersetzung des Wassers durch Chlor nicht afficire. Die Versuche von Bunsen u. Roscoe, welche den Satz widerlegen sollen, dafs bei gleicher Beleuchtung die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional sei, liegen, wie Wittwer bemerkt, grofsentheils aufserhalb der Grenze des Chlorgehaltes (1 pro Mille des Wassers), welche er als anwendbar bezeichnet hatte, die übrigen Versuche aber bestätigen nach seiner Ansicht die von ihm gezogenen Schlüsse, wenigstens innerhalb der von ihm selbst gezogenen Fehlergrenze, so dafs Wittwer die Anwendbarkeit des Chlorwassers zur Intensitätsbestimmuug des Lichtes durch Bunsen u. Roscoe's Versuche für auf's Neue bestätigt, und, bis man eine genauere Methode kenne, für empfehlenswerth hält.

Photographie. Davanne (2) hat einige Beiträge zur Statik der Photographie geliefert. Er fand, dafs ein Blatt von 44 Centimeter Breite und 57 Centimeter Höhe im ersten Bade die folgenden Mengen Chlornatrium aufnimmt :

(1) Pogg. Ann. XCVII, 304. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 485; Journal of the Photographic society 1855, Nr. 31, 184.

Photographie.

Aus einer Lösung von

2,5	Grm.	Salz	auf	100	Grm.	Wasser	0,131	Grm.	Salz
3,0	"	"	"	"	"	"	0,153	"	"
4,0	"	"	"	"	"	"	0,213	"	"

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe 5,2 Cubikcentimeter Lösung. — Aus dem Bade von salpeters. Silber nahm ein Blatt, welches mit der schwächsten der obigen Chlornatriumlösungen präparirt war, im Mittel 2 Grm. des Silbersalzes auf; davon wurden 0,38 Grm. in 0,32 Grm. Chlorsilber verwandelt und 1,62 Grm. blieben als salpeters. Silberoxyd auf dem Blatte zurück. Dem zweiten Chlornatriumbade würden danach 0,45 Grm. Chlorsilber, dem dritten 0,62 Grm. Chlorsilber entsprechen.

Drei vollendete positive Bilder enthielten die folgenden Mengen Silber:

0,019	Grm.	entsprechend	0,031	Grm.	salpeters.	Silberoxyd
0,027	"	"	0,048	"	"	"
0,024	"	"	0,037	"	"	"

Die Schwankungen im Silbergehalt rühren her von der Ungleichheit der Beleuchtung und der Zeichnung. Im Mittel bleiben von den 2 Grm. salpeters. Silberoxyds, welche das Blatt aufgenommen hatte, 1,957 Grm. in den Fixir- und Waschbädern zurück und nur 0,043 Grm. dienten, die Zeichnung zu bilden. — Ganz schwarze Blätter enthielten nach Beendigung sämmtlicher Operationen 0,062 Grm. Silber, entsprechend 0,094 Grm. salpeters. Silberoxyd, so daſs selbst diese Blätter schlieſslich nur noch 5 pC. des anfänglich aufgenommenen Silbers enthalten.

Photographie auf Collodion.

Babo (1) hat den Gründen nachgeforscht, warum die zahlreichen und so verschiedenartigen Vorschriften für das Anfertigen negativer Lichtbilder so häufig im Stiche lassen.

(1) Dingl. pol. J. CXXXVI, 381, aus Horn's phot. Journ. 1855, Nr. 9 u. 10; auch in Pogg. Ann. XCVII, 499, aus dem Ber. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturwiss. zu Freiburg im Breisgau, 1855, Heft I; Pharm. Centr. 1855, 805.

Photographie auf Collodion. Er gelangte zu folgenden Resultaten : 1) Hauptbedingung des Gelingens ist die absolute Neutralität der Präparate, weil das Collodion durch Spuren freier Säure in Berührung mit den Jodpräparaten Zersetzung erleidet, deren Folge Bildung von Jodwasserstoffsäure oder freien Jodes ist, wodurch die Empfindlichkeit der Schichte leidet. Ein Zusatz von fein zertheiltem Silber zu dem Collodion hebt den Uebelstand nur unvollkommen und auf kurze Zeit. Bei Abstumpfung der Säure durch Alkali wird die Grenze zu leicht überschritten. Babo fand unter allen Jodpräparaten das Jodteträthylammonium am Beständigsten, aber auch das mit Jodkalium bereitete Collodion erlangt gröfsere Beständigkeit, wenn das Collodion vor dem Zusatz der ganzen Menge Jodkalium mit Alkohol und Aether gehörig verdünnt und mit etwas reinem Harnstoff längere Zeit in der Art gekocht wird, dafs der verdampfende Aether zurückfliefsen kann. Wird das nach dem Erkalten etwa gelb gewordene Collodion mit etwas Silber geschüttelt, filtrirt, dann neutrales Jodkalium in der erforderlichen Menge zugesetzt, so erhält man ein selbst für schwache Beleuchtung noch hinreichend empfindliches Präparat. Ein Ueberschufs von Harnstoff schadet nicht. 2) Eben so gefährlich ist die Anwesenheit reducirender Körper im Collodion, daher dasselbe durch das Aldehyd, welches das im Laufe der Zeit frei werdende Jod bildet, seine Empfindlichkeit verliert. Es darf aus diesem Grunde zur Bereitung des Collodions nur ein frisch über Aetzkali destillirter Alkohol und Aether verwendet werden. 3) Durch Gegenwart jodsaurer Salze, wie sie z. B. bei Einwirkung von freiem Jod auf salpeters. Silberoxyd sich bilden, wird die Einwirkung schwachen Lichtes gänzlich gehemmt. 4) Sowohl wenn ein Ueberschufs von Jodkalium angewendet wird, so dafs alles salpeters. Silberoxyd bis auf den letzten Rest zersetzt wird, als auch wenn letzteres in solchem Ueberschufs vorhanden ist, dafs ein Theil des gebildeten Jodsilbers sich darin löst, leidet die Empfindlichkeit der Collodionschichte. Babo

weist zwar nach, dafs die Zusammensetzung der präparirten empfindlichen Schichte von so viel Nebenumständen abhängig ist, dafs man dieselben durch eine bestimmte Vorschrift nicht wohl umfassen könne, doch hält er für eine Silberlösung, welche 8 bis 9 pC. Silbersalz enthält, folgende Zusammensetzung des Collodions für besonders günstig : Photographie auf Collodion.

Pyroxylin	1 Theil
Alkohol von 80 Procent . . .	30 bis 40 Theile
Aether	50 „ 60 „
Jodteträthylammonium . .	0,5 „ 1 Theil.

Die zu verwendende Jodverbindung wird in Weingeist von 50 pC. gelöst, mit Silberpulver etwa 24 Stunden digerirt, um alles freie Jod wegzunehmen, und dann dem vorher bereiteten Collodion zugesetzt. Die Collodionschichte soll man vor der Einführung in das Silberbad einige Secunden abdunsten lassen, bis der Geruch nach Aether fast verschwunden ist.

Zum Hervorrufen des Bildes empfiehlt Babo eine Mischung aus 100 Th. Wasser, 20 Th. Alkohol, 30 Th. Essigsäure des Handels und 1 Th. Pyrogallussäure.

Um schwache negative Bilder zu kräftigen, soll man, nach Babo, mit Cyankalium fixiren, sorgfältig mit Wasser abwaschen, dann mit Sublimatlösung ($\frac{1}{20}$ Sublimat enthaltend) übergiefsen und stehen lassen, bis alle Lichter weifs geworden sind. Dann soll man durch Waschen jede Spur von Sublimatlösung entfernen und mit verdünntem Aetzammoniak übergiefsen. Das Calomel wird in Quecksilberoxydul verwandelt und das Bild hierdurch sowohl in auffallendem als in durchfallendem Lichte weit tiefer gefärbt.

Interessant ist die Beobachtung Babo's, dafs bei dem durch Abbrennen von etwa 2 Liter Stickoxydgas mit Schwefelkohlenstoff entstehenden Lichte (dasselbe hatte etwa eine Secunde Dauer) bei 1 bis 1,5 Fufs Abstand des Gegenstandes noch kräftige Bilder entstanden, während das mit Sauerstoff im Argand'schen Brenner gespeiste Leuchtgas selbst nach 15 Secunden wirkungslos blieb, Drummond'sches Kalklicht nur schwach wirkte und im Sauerstoff verbren-

Photographie auf Collodion.

nender Phosphor erst in 10 Secunden die Wirkung der Schwefelkohlenstoffflamme hervorbrachte. — Dafs bei der letzteren nicht die plötzlich auftretende grofse Lichtmasse Ursache war, bewies Babo dadurch, dafs er mittelst eines von ihm ersonnenen Apparates diese Flamme nur 1,5 Zoll hoch bläulich brennend anwendete, und doch nach 10 Secunden dieselbe Wirkung erhielt, wie mit im Sauerstoff verbrennendem Phosphor. Er schliefst hieraus, dafs die Schwefelkohlenstoffflamme eine im Vergleich zu ihrer Lichtstärke unverhältnifsmäfsig grofse Menge chemisch wirkender Strahlen enthalte.

Bemerkungen zur Collodionphotographie, welche manches Verwandte mit vorstehenden Mittheilungen Babo's enthalten, sind von Schnaufs (1) publicirt worden. — Kleffel (2) schreibt vor, um sehr empfindliches Collodion zu erhalten, solle man zu 1 Unze jodirten Collodions 6 Tropfen gesättigter Chlornatriumlösung setzen, fünf Minuten schütteln, dann 48 Stunden stehen lassen. Der Zusatz von Chlornatrium war schon von Th. Woods (3) empfohlen worden, welcher nun in einer weiteren Mittheilung (4) bemerkt, dafs das Mifslingen der Operation mit solchem Collodion vermieden werde, wenn man das Chlornatrium in Weingeist anstatt in Wasser löse. — Auch von Cutting (5) ist eine neue Präparationsmethode des Collodions (Zusatz von Kampher, Ueberziehen der Bilder mit Terpentin) beschrieben worden.

Das im vorjährigen Berichte (6), erwähnte, von Shadbolt vorgeschlagene Mittel, den präparirten Collodionschichten eine längere Dauer der Empfindlichkeit zu sichern, bestehend in einem Zusatz von Honigsyrup, ist sowohl von

(1) Dingl. pol. J. CXXXVII, 269, aus Horn's phot. J. 1855, Juliheft, S. 6; Dingl. pol. J. CXL, 45. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 108. — (3) Jahresber. f. 1854, 194. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 398; Dingl. pol. J. CXXXVI, 378. — (5) Dingl. pol. J. CXXXVI, 206. — (6) Jahresber. f. 1854, 193.

Shadbolt (1) selbst, als auch von Mansell (2) weiter vervollkommnet worden. Letzterer glaubt die Manipulationen so vereinfacht zu haben, dafs ein Mifslingen fortan unmöglich sei. Nach ihm soll die auf die gewöhnliche Weise präparirte und empfindlich gemachte Collodionschichte zunächst, um das auf der Platte befindliche salpeters. Silberoxyd auf die geringste Menge zu reduciren, 1 bis 2 Minuten in ein verticales Bad von destillirtem Wasser getaucht werden, worauf man das überschüssige Wasser ablaufen läfst. Nun wird Syrup (aus gleichen Gewichtstheilen Honig und destillirtem Wasser gemischt und filtrirt) zu zwei wiederholten Malen auf die Platte gegossen und etwa zwei Minuten darauf in Bewegung erhalten. Es bilden sich zwei Schichten, eine äufsere, welche lange weich und hygroscopisch bleibt und in kaltem Wasser löslich ist, und eine innere, aus Syrup und salpeters. Silberoxyd bestehend und nur in warmem Wasser oder noch mehr in Wasserdampf löslich. Wenn das Licht gewirkt hat, müssen vor Entwickelung des Bildes die beiden Schichten durch Anwendung der angeführten Lösungsmittel entfernt werden. Nach dem Dämpfen giefst man noch, um die letzten Spuren des Syrups zu entfernen, mehrmals vorsichtig destillirtes Wasser auf, dann nach dem Abtropfen die Lösung der Pyrogallussäure. Wenn nach 1 oder 2 Minuten die jodhaltige Schichte gut imprägnirt ist, giefst man die Pyrogallussäure in ein Glas, welches den achten Theil ihres Volums Silberlösung (30 Gran salpeters. Silberoxyd in der Unze) enthält, und giefst unmittelbar die Mischung auf die Platte, worauf sich das Bild rasch und gleichförmig entwickelt. — Auch zur Conservirung der Empfindlichkeit photographischen Papiers ist der Zucker von Haydon (3) in Vorschlag gebracht worden. — Ueber die Vorzüge des Papiers vor dem Collodion

Photographie auf Collodion.

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 107; Nr. 34, 225. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 27, 119; Dingl. pol. J. CXXXVI, 56. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 318.

Photographie auf Collodion. für photographische Zwecke hat H. Owen (1) seine Ansichten mitgetheilt. J. Blot (2) bemerkt, dafs nach seiner Erfahrung Gallussäure zur Entwickelung der Collodionbilder ausreichend sei, wenn man der Lösung des salpeters. Silberoxyds etwas salpeters. Bleioxyd und Zinkoxyd, sowie etwas essigs. Bleioxyd zugefügt habe. Bezüglich der specielleren Vorschriften und der quantitativen Verhältnisse verweisen wir auf die citirte Mittheilung selbst. — Nach R. Wagner (3) kann die Pyrogallussäure bei dem photographischen Processe durch die von ihm entdeckte, nach Pettenkofer im Holzessig in namhafter Menge vorkommende und leicht abscheidbare Oxyphensäure ersetzt werden.

Crookes (4) bemerkt, dafs, wenn die Photographie in ausgedehntem Mafsstabe betrieben werde, die öfter wiederkehrende Darstellung von Gallussäurelösung sehr beschwerlich sei. Spiller (5) hat bereits ein Mittel angegeben, der wässerigen Lösung gröfsere Dauer zu verleihen, bestehend in einem Zusatz von 1 Drachme Eisessig zu 12 Unzen der gesättigten Lösung. Auch durch Siedenlassen der Lösung kann man den gleichen Zweck erreichen. Crookes schlägt dagegen vor, das Wasser zunächst ganz wegzulassen und die Gallussäure in Alkohol (2 Unzen Säure auf 6 Unzen Alkohol) zu lösen, wodurch aufserdem noch die entwickelnde Kraft gesteigert werde. Durch Eintauchen des Kolbens in heifses Wasser könne man die Lösung beschleunigen. Wenn sie wieder kalt geworden, solle man sie mit einer halben Drachme Eisessig vermischt in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahren. Um eine mit der gesättigten wässerigen Lösung gleich starke Flüssigkeit zu erhalten, müsse man eine halbe Drachme obiger Lösung mit 2 Unzen Wasser vermischen. Crookes zieht jedoch

(1) Phot. Soc. Journ. 1854, Nr. 25, 100 u. 101. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 28, 136. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 375. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 225; Dingl. pol. J. CXXXVI, 118. — (5) Phot. Soc. Journ. 1854, Nr. 23, 56.

schwächere, durch Zusatz von 10 Unzen Wasser erhaltene Bäder vor, indem er stets eine kleine Quantität salpeters. Silberoxyds zusetzt. Photographie auf Collodion.

Girard u. Davanne (1) haben die Säuren bezüglich ihres Verhaltens classificirt, welche sie zeigen, wenn sie an der Stelle der Essigsäure der Pyrogallussäure zum Zwecke der Entwickelung photographischer Bilder zugesetzt werden. Die letzte Classe bilden diejenigen Säuren, welche weder ganz wirkungslos sind, noch auch die Entwickelung gänzlich hemmen. Hierhin gehören Schwefelsäure, Salpetersäure und Ueberchlorsäure, welche indessen nur mattgraue Bilder liefern. Unter den organischen Säuren: Essigsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Benzoësäure, Kamphersäure, Gallussäure, wirken die sechs ersten am Vortheilhaftesten. Die Citronensäure verlangsamt die Entwickelung des Bildes etwas im Vergleich zur Essigsäure.

Das Mifsliche, was die Conservirung der Empfindlichkeit der jodirten Collodionschichte durch Honig, hygroscopische Salze u. dgl. hat, gab Veranlassung, auf Mittel zu sinnen, welche der Collodionschichte auch bei völligem Eintrocknen ihre Empfindlichkeit gegen das Licht erhalten. Der erste Vorschlag in dieser Beziehung ist von Caron (2) ausgegangen und enthält die Anwendung von Chlorsilber anstatt Jodsilber, da jenes im trockenen Zustande so empfindlich ist, als im feuchten. Die Methode ist kurz folgende.

Zu 100 Kubikcentimetern chemisch reinen Collodions setzt man 10 bis 15 Tropfen Chlorjod und überzieht das Glas damit, taucht dasselbe dann ins Silberbad (1 Th. Salz auf 14 Th. Wasser) und wascht hierauf ab und trocknet (Caron trocknete am Ofen). Wenn das Licht gewirkt hat,

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 33, 217. — (2) Dingl. pol. J. CXXXV, 374, aus Cosmos 1855, Februarheft, S. 146; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 28, 136.

Photographie auf Collodion. passirt die Platte wieder einige Secunden durch das Bad von salpeters. Silberoxyd. Das Bild wird mit Pyrogallussäure entwickelt und mit Cyankalium fixirt, wie bei feuchtem Collodion. Andere Methoden, mit trockener Collodionschichte zu operiren, sind von Norris (1), Geoffray (2) und Mayall (3) beschrieben worden.

Photographie auf Eiweifs. Der Umstand, dafs die Collodionplatten, wenigstens bei der seither üblichen Bereitungsweise, nur durch ziemlich umständliche Vorsichtsmafsregeln einige Zeit bei der nothwendigen Lichtempfindlichkeit erhalten werden konnten, hat der vor Anwendung des Collodions schon im Gebrauche gewesenen Eiweifsmethode wieder mehr Aufnahme verschafft. Beschreibungen dieser Methode sind gegeben worden, am Vollständigsten von E. Mayall (4), aufserdem noch von Th. Sutton (5), Fortier (6), Negretti (7) und J. Rofs (8). Von Martens (9) und Taupenot (10) sind Verfahren angegeben worden, Lichtbilder auf Platten darzustellen, welche mit Collodion und über diesem noch mit einer Eiweifsschichte überzogen sind.

Photographie auf Wachspapier. Ueber das vor längerer Zeit schon von Legray (11) erfundene Verfahren der Photographie auf Wachspapier sind

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 29, 151. — (2) Dingl. pol. J. CXXXVI, 380, aus Cosmos, 1855, April, 382; Sill. Am. J. [2] XX, 111. — (3) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 162; Dingl. pol. Journ. CXXXVII, 268, aus Cosmos, 1855, Mai, S. 545. — (4) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 104; Dingl. pol. J. CXXXV, 443, aus Cosmos, 1855, Januar, S. 90. — (5) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 104. — (6) Dingl. pol. J. CXXXVII, 263, aus Cosmos, 1855, Mai, 540. — (7) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 28, 128; Dingl. pol. J. CXXXVII, 265. — (8) Dingl. pol. J. CXXXVII, 267. — (9) Compt. rend. XLI, 903 u. 1051; Dingl. pol. J. CXXXIX, 121 und 263. — (10) Bericht von Chevreul: Compt. rend. XLI, 383; Instit. 1855, 314; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 109; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 34, 222. Weitere Zusätze Taupenot's Dingl. pol. J. CXXXVIII, 370, aus Horn's phot. Journ. 1855, Nr. 10; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 235. 247. — (11) Jahresber. f. 1851, 218; eine vollständige Beschreibung von Legray's Verfahren aus dessen 1854 erschienenem Werke Dingl. pol. J. CXXXVI, 109.

Publicationen von Townshend (1) und Elliott (2) erschienen. Geoffray (3) empfiehlt das Cyanjodid, um Wachspapier empfindlich zu machen. Er löst das Wachs in Benzol auf und hierin löst sich auch das Cyanjodid leicht. In dem für die andern Jodide gebräuchlichen Verhältnisse dem Collodion zugesetzt, liefert das Cyanjodid direct positive Bilder von grofser Schönheit, welche sich nicht mehr verändern. Das Eisenchlorid empfiehlt Geoffray zu allen Zwecken, zu welchen seither Eisenchlorür angewendet wurde, insbesondere um die negativen Bilder auf Collodion und auf Eiweifs direct in positive Bilder umzuwandeln. Photographie auf Wachspapier.

Auf folgende Weise wird nach Claudet (4) sehr empfindliches Papier für positive Lichtbilder erhalten : $\frac{3}{8}$ Unzen Sublimat werden in einer Pinte Wasser gelöst und das Papier damit getränkt. Sobald es trocken ist, wird es im Dunkeln bei einem mit gelbem Glase bedeckten Kerzenlicht in einer Lösung von salpeters. Silberoxyd empfindlich gemacht. Nach Claudet braucht man dieses Papier nur von 2 bis 10 Secunden im Sommer, 1 Minute im Winter dem Licht auszusetzen, um einen positiven Abdruck zu erhalten. Das Bild erscheint anfänglich nur schwach, wird aber dann mit einer Lösung von Eisenvitriol (15 Gran auf 1 Unze destillirten Wassers nebst 25 Gran Eisessig) entwickelt und mit unterschwefligs. Natron fixirt. Th. Sutton (5) hat eine neue Methode der Darstellung positiver Bilder, sowie ein Verfahren, denselben einen schönen Ton zu geben, mitgetheilt, und F. Hartwich (6) hat hierzu kritische Bemerkungen publicirt. Methoden, direct positive Bilder in der *camera obscura* zu erhalten, sind von Newton (7) und le Grice (8) mitgetheilt worden. Anfertigung positiver Bilder.

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 161. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 36, 260. — (3) Dingl. pol. J. CXXXVI, 380, aus Cosmos, 1855, April, S. 382; Sill. Am. J. [2] XX, 111. — (4) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 33, 210. — (5) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 31, 178; Nr. 32, 197. — (6) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 244. — (7) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 31, 176; Nr. 36, 261. — (8) Dingl. pol. J. CXXXVI, 266, aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1855, Nr. 6.

Anfertigung positiver Bilder.

Ueber den Nutzen, welchen es namentlich bezüglich des Tones der positiven Bilder bringt, wenn der zum Fixiren dienenden Lösung unterschwefligsaurer Salze Goldchlorid zugesetzt wird, haben Th. Sutton (1) und F. Hardwich (2) Mittheilungen gemacht.

Verblassen der Bilder.

Davanne u. Girard (3) haben durch chemische Analyse ermittelt, worauf die geringe Dauer der positiven Lichtbilder beruht, welche auf die gewöhnliche Weise durch Fixiren in unterschwefligs. Natron und sodann durch Schönen (Verfahren, um den röthlichen Ton in einen schwärzlichen zu verwandeln) in eben solcher Lösung, welche aber mit Essigsäure oder mit Chlorsilber versetzt worden, dargestellt sind. Die genannten Forscher überzeugten sich, dafs bei der Operation des Schönens Schwefelsilber gebildet wird, welches gerade die Ursache des schwärzlichen Tones ist. Das Bild blafst ab, indem dieses Schwefelsilber entweder ein Hydrat bildet, oder in eine isomere Modification übergeht. Um die dunkle Färbung wieder herzustellen, genügt es, nach Davanne u. Girard, das Bild einige Stunden lang an einem dunkeln Orte in Wasser zu tauchen, welches auf 1 Liter 2 bis 3 Grm. Chlorgold enthält. Das Gold lagert sich an die Stelle des Silbers; man hat dann nur noch mittelst einer schwachen Lösung von unterschwefligs. Natron das gebildete Chlorsilber abzuwaschen. — Auch F. Hardwich (4) hat den Ursachen des Abblassens der positiven Bilder nachgeforscht und gefunden, dafs das unvollkommene Waschen, der Gebrauch zu schwacher Lösungen von unterschwefligs. Natron, das unvorsichtige Einrahmen mit saurem oder moderigem Kleister, der Zutritt der Feuchtigkeit in dieser Beziehung unvortheilhaft wirken; dafs man durch das Schönen mittelst

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 28, 183. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 29, 145; Nr. 33, 215; Nr. 34, 226. — (3) Compt. rend. XLI, 666; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 306; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 32, 199 u. 201. — (4) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 240.

Goldsalzen (vgl. die vorhergehende Seite) dem Abblassen vorbeugen kann. Verblassen der Bilder.

Taupenot (1) schlägt vor, anstatt der kostspieligen Firnisse, welche man seither zum Schutze der negativen Collodionbilder anwendete, sich des Eiweifses zu bedienen. Auf das fertige gewaschene Collodionbild soll man eine kleine Menge Eiweifs giefsen, welches 1 pC. Jodkalium enthält, dann abtropfen und trocknen lassen; nun soll man die Platte in das gewöhnliche Bad von essig-salpeters. Silberoxyd tauchen, waschen, mit unterschwefligs. Natron fixiren und abermals waschen. — Ein Verfahren, Lichtbilder auf Wachsleinwand zu übertragen, ist von Sire, Brun und Chapelle (2), beschrieben worden.

Von Testud de Beauregard (3) ist ein photographisches Verfahren angegeben worden, welches, von der Methode der Heliochromie E. Becquerel's u. Nièpce's (4) ganz abweichend, fixirbare Bilder mit natürlichen Farben unmittelbar durch die *camera obscura* liefern soll. Es besteht dieses Verfahren darin, dafs man das Papier zuerst in eine Lösung von übermangans. Kali, welcher etwas Lackmustinctur zugesetzt ist, taucht, und nachdem es vorher getrocknet war, in eine zweite Lösung aus Ferridcyankalium, mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Das so präparirte Bild wird ins Silberbad gebracht, nach der Lichtwirkung aber mit reinem Wasser gewaschen und in Lösung von unterschwefligs. Natron getaucht. Nachdem es nochmals mit Wasser gewaschen, bringt nach Beauregard ein Bad von neutralem galluss. Ammoniak die Farben lebhaft zum Vorschein. Photochromie.

(1) Compt. rend. XLI, 383; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 109; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 34, 222; Nr. 35, 285 u. 247. — (2) Compt. rend. XLI, 409; Instit. 1855, 315; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 108. — (3) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 32, 195; Nr. 33, 207. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 225; f. 1849, 164; f. 1851, 208; f. 1852, 213 u. 215; f. 1853, 243; f. 1854, 197 f.

Photographische Apparate.

Edwards (1) beschreibt die Einrichtung einer photographischen *camera* in Taschenformat. — B. Reade (2) empfiehlt die Anwendung von Gutta-Perchatafeln an der Stelle von Glasplatten. — Günter (3) schlägt vor, die *camera obscura* anstatt mit weifsem (4), vielmehr mit blauem Papier auszukleiden, da diefs die chemisch anregenden Strahlen am Reinsten aussende. Horn (5) bemerkt jedoch, dafs wegen zu geringer Helligkeit dieses Papier in der Kammer wirkungslos, also so gut wie schwarzes sei. Desgleichen hat Horn (6) auf die Vorzüge aufmerksam gemacht, welche das orangefarbene Glas als Lichtschirm bei Operationen im Finstern vor dem helleren canariengelben Glase habe. — R. Hunt (7) theilt mit, dafs nach A. Gaudin's Erfahrungen unter allen gelben Gläsern nur die mit Silber gefärbten für die chemischen Strahlen undurchdringlich seien. — R. Dickson (8) beschreibt einen Apparat zur Darstellung der beiden zusammengehörigen stereoscopischen Bilder mittelst Einer Kammer. — Claudet und Dubosq (9) geben an, dafs bei Anfertigung solcher stereoscopischer Bilder mit zwei Apparaten oder einer Kammer mit zwei Objectiven, je nach der Distanz des Objects, folgende Winkel der optischen Axen zu wählen sind :

Distanz	Winkel	Distanz	Winkel
5 Fufs	25°32′	10 Fufs	11°54′
6	19 42	12	9 56
7	16 56	15	7 57
8	14 50	18	6 37
9	13 12	20	5 58

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 161. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 36, 253. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 372. — (4) Jahresber. f. 1850, 194. — (5) Dingl. pol. J. CXXXVI, 76, aus Horn's phot. Journ. III, Nr. 7. — (6) Dingl. pol. J. CXXXVII, 463, aus Horn's phot. Journ. IV, Nr. 6. — (7) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 237, aus Horn's phot. Journ. 1855, Nr. 9. — (8) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 170; vgl. Jahresber. f. 1853, 243. — (9) Dingl. pol. J. CXXXV, 439, aus Martin's Handb. der Photographie.

Photographische Apparate.

Moitessier (1) hat es vortheilhaft gefunden, die positiven Lichtbilder aus den negativen mittelst der *camera obscura* darzustellen, indem er sich durchfallenden Lichtes bedient. Selbst wenn das positive Bild die 4- bis 5fache Vergröfserung des negativen gab, fiel das Bild nach Moitessier noch feiner und schärfer aus, als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Die Dauer der Lichtwirkung mufs ihm zufolge von 20 Secunden bis zu 30 Minuten variiren, je nach der Intensität des Lichtes und dem Vergröfserungsverhältnifs. Das so erhaltene positive Collodionbild ist übrigens nur schön im durchfallenden Lichte. Um es auch für die Beschauung im reflectirten Lichte geeignet zu machen, giefst Moitessier eine Lösung von Quecksilberchlorid darauf, und wenn es den gehörigen Ton angenommen hat, begiefst er es mit einer Lösung von Kaliumcyanür oder unterschwefligs. Natron. Die Schatten, welche vorher häfslich grau waren, nehmen nun einen intensiv schwarzen Ton an. Moitessier beschreibt weiter das Verfahren, dem Bilde einen Grund von weifsem Oelfirnifs zu geben, oder es vom Glase abzuheben und es auf ein Blatt weifsen Papiers zu übertragen.

J. Schnaufs (2) beschreibt gleichfalls einen zur Vergröfserung der negativen Bilder dienenden Apparat, sowie eine Darstellungsweise transparent positiver Glaslichtbilder. Da bei der Vergröfserung das Licht sehr verdünnt wird, so mufs das Papier für das positive Bild empfindlicher sein, als das gewöhnliche (3).

Heliographische Gravirung.

Nièpce de Saint-Victor (4) bemerkt, dafs als Aetzmittel für heliographische Gravirung auf Stahl sich ihm Jodwasser, bei 10° bis 15° bis zu goldgelber Färbung gesättigt, am Tauglichsten erwiesen habe. Man mufs nach ihm das Jodwasser in Zwischenräumen von 10 Minuten

(1) Compt. rend. XL, 120. — (2) Dingl. pol. J. CXXXV, 307. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 234. — (4) Compt. rend. XL, 584; Instit. 1855, 102; Dingl. pol. J. CXXXVI, 120.

Heliographische Gravirung.

etwa dreimal erneuern, um die gehörige Aetzung zu erhalten, und zudem fand es Nièpce für gut, immer zum Schlusse noch eine Aetzung mit einer äufserst verdünnten Salpetersäurelösung folgen zu lassen.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Nièpce (1) ein Verfahren, unmittelbar in der *camera obscura* zur Aetzung taugliche Bilder zu erhalten. Die Lösung von Asphalt in Benzol, welchem $\frac{1}{10}$ Citronenöl (2) zugesetzt ist, mufs zu diesem Zwecke dadurch, dafs sie in einer nicht ganz gefüllten und gegen den Zutritt der Luft nicht völlig abgeschlossenen Flasche 0,5 bis 1 Stunde dem Sonnenlicht oder 5 bis 6 Stunden dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wird, empfindlicher gemacht werden; doch wird das Bild nicht klar, sondern »verschleiert.« Ueberhaupt scheint Nièpce des Grades der Empfindlichkeit, welchen die Asphaltschichte annimmt, noch keineswegs sicher zu sein. Er empfiehlt vorläufige Proben, nach deren Ergebnifs die Exposition der gefirnifsten Platte in der Kammer zwischen einer halben und drei Stunden bei Sonnenlicht und zwischen 2 und 6 Stunden bei diffusem Lichte wechselt. Je empfindlicher man die Schichte vorher gemacht hat, desto weniger kann man nachher das Bild durch das anzuwendende Lösungsmittel (3) entblöfsen. Hat letzteres gewirkt, so mufs der an der Platte haften gebliebene Firnifs noch glänzen und in Farben spielen, wenn er die Garantie eines hinlänglichen Widerstandes gegen das Aetzmittel bieten soll. Die Räucherung mit Spieköldämpfen (4) fand Nièpce fortwährend vortheilhaft. Wenn man anstatt des oben empfohlenen Jodwassers zuerst Scheidewasser anwendet, so räth Nièpce, nicht zu tief zu ätzen und den Vertiefungen dann mit Jodwasser den Glanz zu benehmen, oder das sogenannte chemische Korn zu geben.

(1) Compt. rend. XLI, 549; Instit. 1855, 356; Dingl. pol. J. CXXXIX, 37; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 238. — (2) Jahresber. f. 1854, 201. — (3) Jahresber. f. 1853, 239. — (4) Jahresber. f. 1854, 202.

Als Anhang an obige Mittheilung bemerkt Nièpce, dafs der heliographische Firnifs sich im Vacuum sowohl, als in Stickstoffgas und Wasserstoffgas nicht verändert, dafs es des Zusammenwirkens von Sauerstoff und Licht hierzu bedarf. Das Benzol kann durch den Einflufs der Luft allein gefärbt werden, wenn ihm nicht vorher durch Destillation alle harzigen oder bituminösen Stoffe genommen sind; aber es oxydirt sich nur bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichts. Mehrmals destillirtes Benzol oxydirt sich auch unter diesen Umständen nur schwach. Heliographische Gravirung.

Eine andere Methode der photographischen Gravirung ist von Salmon und Garnier (1) publicirt worden. Wenn man eine Kupferplatte Joddämpfen aussetzt, sie dann, mit einem negativen Bilde bedeckt, vom diffusen Tageslicht bestrahlen läfst, und sie hierauf mit einem mit Quecksilberkügelchen imprägnirten Baumwolleballen reibt, so hängt sich das Quecksilber nur da an, wo das Licht nicht einwirken konnte, entsprechend also den Lichtparthieen der abgebildeten Gegenstände. Fährt man nun mit der geschwärzten lithographischen Walze über die Platte, so hängt sich die Schwärze nur an die nicht amalgamirten Theile der Platte an. Wird dann das Quecksilber mit einer Lösung von salpeters. Silberoxyd, welche mit Salpetersäure angesäuert ist, weggenommen und somit die Kupferfläche blofsgelegt, so kann man nun ätzen und erhält dadurch eine Platte für Hochdruck.

Ramsay (2) hat ein Verfahren Macpherson's mitgetheilt, Lichtbilder auf lithographischem Stein so darzustellen, dafs Abzüge in der lithographischen Presse genommen werden können. Es wird Asphalt in Aether gelöst, eine kleine Menge Seife zugesetzt und die Lösung auf einen horizontal gerichteten lithographischen Stein ge- Photolithographie.

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 242, aus dem Bull. de la soc. Franc. de Photographie. — (2) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 393, aus Civil-Engineers Journ. 1855, 390; Instit. 1855, 436.

Photolithographie. gossen. Nachdem der Aether verdunstet ist, hat man einen gleichmäfsigen lichtempfindlichen Ueberzug von Asphalt. Auf diesen wird nun ein negatives Lichtbild auf Glas oder Wachspapier gelegt und der Sonne ausgesetzt. Ein Bad von Aether nimmt nach der Lichtwirkung denjenigen Asphalt weg, auf welchen das Licht nicht gewirkt hat, und hinterläfst ein zartes Bild auf dem Stein. Dieses mufs von dem Lithographen mit Gummi und Säure behandelt werden und ist dann zu Abzügen geeignet. Ramsay bemerkt, dafs, wenn man ein positives anstatt eines negativen Lichtbildes auf mit Asphaltschichte überzogene Kupfer- oder Stahlplatten anwende, man bei demselben Verfahren auf diesen ein negatives Bild erhalte. Vergolde man alsdann in einem galvanoplastischen Bade, so adhärire das Gold nur an dem blofsgelegten Metalle, und wenn man hierauf den Asphalt mittelst Weingeist in gelinder Wärme beseitige, so könne man die nun blofsgelegten Linien des Bildes mit Salpetersäure ätzen.

Photographische Vervielfältigung von Zeichnungen. Wenn man auf einen dünnen, einer Glasplatte gegebenen undurchsichtigen Ueberzug mit der Nadel Zeichnungen radirt, so lassen sich diese nachher photographisch vervielfältigen. Zwei derartige Methoden sind von Bastien (1) und von Harville u. Pont (2) beschrieben worden.

Magnetismus. Electromagnetismus. Gradlinige Electromagnete von ähnlicher Einrichtung, wie die von Nicklès (3) beschriebenen, an welchen aber die Pole zu dickeren Stücken erweitert sind, ohne gerade scheibenförmig zu sein, hat Cecchi (4) beschrieben.

Dub (5) hat Versuche mit doppeltschenkeligen Electromagneten angestellt, welche letztere so gestaltet sind, dafs der eine Schenkel den andern ganz oder theilweise umgiebt

(1) Compt. rend. XLI, 726; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 370. — (2) Compt. rend. XLI, 966. — (3) Jahresber. f. 1854, 204. — (4) Cimento I, 433. — (5) Pogg. Ann. XCIV, 573.

und die Windungen des magnetisirenden Drahts den zwischen beiden Schenkeln befindlichen Raum ausfüllen. Da die Eigenthümlichkeiten dieser Magnete schon in einer früheren Arbeit von Nicklès (1), welche Dub nicht gekannt zu haben scheint, beschrieben sind, so begnügen wir uns, aus der Arbeit des letzteren die von ihm gemachte Erfahrung hervorzuheben, dafs die Kraft, womit ein Electromagnet dieser Art eine vom Strom durchflossene Spirale zwischen seine Schenkel hineinzog, bis zum dreifachen Betrag derjenigen Kraft gesteigert werden konnte, womit unter dem Einflusse desselben Stromes der Eisenkern, d. h. der innere, massive Schenkel allein, in dieselbe Spirale gezogen wurde. In beiden Fällen reichte der Kern bis auf $\frac{3}{4}$ der Höhe der Spirale in dieselbe hinein, bei welcher Lage jedesmal das Maximum der Anziehung stattfand. Electromagnetismus.

Gestützt auf die vorerwähnten, zum Theile in sehr grofsem Mafsstabe ausgeführten Versuche, hat Dub den ungefähren Verbrauch an Zink, Schwefelsäure und Salpetersäure berechnet, der bei einer electromagnetischen Maschine nach der Construction von Page (2) stattfindet. Hiernach soll eine Maschine von 10 Pferdekräften in je 24 Stunden einen Kostenaufwand von 240 Thaler erfordern, wenn dabei die Stoffe zu den Preisen berechnet werden, wofür dieselben in Berlin zu erhalten sind. Mit Rücksicht hierauf hält sich Dub für gezwungen, der in Folge des mehrjährigen Schweigens über die Maschine von Page ohnediefs ziemlich allgemein verbreiteten Ansicht beizutreten, dafs es nach dem jetzigen Standpuncte unserer Kenntnisse in der Electricitätslehre nicht möglich ist, die Dampfkraft mit Erfolg durch den Electromagnetismus zu ersetzen.

Secchi (3) hat in einer ausführlicheren Abhandlung über die Schwankungen in der Richtung und Gröfse der Erdmagnetismus.

(1) Jahresber. f. 1852, 222. — (2) Jahresber. f. 1850, 212; f. 1851, 285. — (3) Cimento I, 60. 273; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 246; Phil. Mag. [4] IX, 432.

Erdmagnetismus. erdmagnetischen Kraft die Sätze zu begründen versucht, welche ihn schliefslich zu der Folgerung (in der ihm jedoch Sabine vorausgegangen war) leiteten, dafs man die Sonne als einen Magneten von grofser Kraft zu betrachten habe, dessen magnetischer Einflufs sich bis auf die Erde erstrecke (1).

Langberg (2) hat Mittheilungen gemacht über Folgerungen, die er aus den jährlichen Variationen der Declination auf die Lage der magnetischen Axe der Sonne gezogen hat.

Sabine (3) berichtete über die seculären Schwankungen der Magnetnadel am Cap der guten Hoffnung und über Declinationsbeobachtungen, die in der Nähe des Caps auf dem Meere gemacht worden sind.

W. A. Norton (4) hat den Versuch gemacht, die periodischen Schwankungen der Declination und magnetischen Intensität zu erklären, indem er dieselben von electrischen Strömen ableitet, welche in den obersten Regionen der Atmosphäre unter dem Einflusse der Sonne erzeugt, sich nach allen Richtungen der Erdoberfläche entlang ausbreiten.

Während der Jahre 1849 bis 1852 hat Lamont an verschiedenen Puncten des Königreichs Bayern und den angrenzenden Ländern magnetische Messungen angestellt, deren Resultate, in einem besonderen Werke (5) niedergelegt, ihm die Grundlagen zur Verzeichnung des Laufes der magnetischen Curven lieferten. Aus den danach angefertigten magnetischen Karten (6) stellte sich heraus, dafs in Bayern verschiedene Landstriche vorkommen, wo ein anomaler Stand des Erdmagnetismus statt hat.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 208. — (2) Phil. Mag. [4] X, 388. — (3) Phil. Mag. [4] X, 335. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 183; XX, 26. — (5) Magnetische Ortsbestimmungen an verschiedenen Puncten des Königreichs Bayern und an einigen auswärtigen Stationen, I. Theil, München 1854. — (6) Magnetische Karten von Deutschland und Bayern nach den neuen bayerischen und österreichischen Messungen, München 1854.

Durch fortgesetzte Messungen während des Herbstes 1854, welche zunächst bezweckten, die Form dieser Störungen genauer zu bestimmen (1), wurde Lamont zu der folgenden Hypothese über die magnetischen Verhältnisse der Erde geleitet : Die Erde besteht aus einem kugelförmigen, compacten, magnetischen Kern mit mehr oder minder beträchtlichen Erhöhungen, dann aus einem dünnen Ueberzuge von lockerem Gefüge, gröſseren und kleineren Felsenstücken und fein zertheilten Substanzen. Wenn eine Bergspitze des Kerns der Erdoberfläche nahe kommt, so übt sie einen ihrer Gröſse entsprechenden Einfluſs aus und ändert mehr oder weniger den Verlauf der magnetischen Curven. Erd-magnetismus.

Erdmagnetische Bestimmungen für viele Orte des russischen Reiches finden sich in den *Annales de l'observatoire physique centrale de Russie;* die allgemeineren Resultate in den von Kupffer erstatteten *Comptes rendus annuels* dieses Instituts.

Mittheilungen von Quetelet (2) enthalten Messungen der Declination und Inclination, sowohl von ihm selbst im April 1855 in Brüssel, wie von A. Erman im August 1853 in Berlin und an verschiedenen Puncten von Frankreich und Spanien ausgeführt.

Der Director des astronomischen Observatoriums zu Kairo, Mahmoud (3), hat während einer Reise im nördlichen und mittleren Europa im Sommer 1854 Messungen angestellt, in der Absicht die Aenderungen kennen zu lernen, welche die Intensität des Erdmagnetismus seit dem Jahre 1829 erfahren hat. Das allgemeine Resultat der Beobachtungen, welche er theils selbst gemacht, theils gesammelt hat, war, daſs die horizontale Composante des Erdmagnetismus fast überall, wo Vergleichungen gemacht worden waren, seit 25 Jahren eine merkliche Vergröſserung erfahren zu haben scheint; eine Vergröſserung, die gleich-

(1) Pogg. Ann. XCV, 476. — (2) Instit. 1855, 248. — (3) Instit. 1855, 61.

Erd-Magnetismus. wohl für verschiedene Orte nicht dieselbe ist, z. B. in Oestreich, wenigstens in Wien und Prag gröfser ist, als in Preufsen und Belgien.

Eine spätere Arbeit desselben Verfassers berichtet über Messungen der magnetischen Intensität zu Brüssel und Paris, so wie der Inclination an dem letztern Orte (1).

W. Zenger (2) hat in einer, wie es scheint, physikalischen Probearbeit zwei Methoden, die *Inclination* unter Beihülfe eines electrischen Stroms mit der Tangentenboussole zu messen, theoretisch erläutert. Diese Methoden erfordern eine Boussole nach Art der Schmidt'schen *astatischen Nadel* so eingerichtet, dafs die um eine feste Axe bewegliche Magnetnadel sammt dem sie umgebenden Ringe in jede Lage zum Horizont gebracht werden könnte. Gesetzt nun, mittelst einer solchen Tangentenboussole werde die Ablenkung der Nadel, bewirkt durch einen beständigen Strom, genau gemessen, einmal während sie in der Horizontalebene, dann während sie in der den magnetischen Meridian winkelrecht durchschneidenden Verticalebene schwingt, so würde sich aus diesen beiden Daten der Winkel der Inclination ableiten lassen. Diefs ist der leitende Gedanke für das eine Verfahren. Das andere stützt sich auf die Thatsache, dafs die Nadel richtungslos wird, wenn ihre Schwingungsebene die Richtungslinie der Inclination genau winkelrecht durchschneidet. Durch diese Eigenschaft hat man es, wenigstens theoretisch, in der Hand, der Nadel jeden beliebigen Grad der Empfindlichkeit als Anzeiger electrischer Ströme zu geben, man braucht sie nur der astatischen Stellung möglichst nahe zu bringen. Zenger zeigt nun, dafs wenn man in zwei Stellungen, die eine diesseits, die andere jenseits des astatischen Punctes gewählt, die von einem unveränderlichen Strome abhängige Ablenkung bestimmt, aus den so gewonnenen Daten der Inclinationswinkel abgeleitet werden kann. — Die Brauchbarkeit weder der einen noch

(1) Instit. 1855, 379. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 45. 401.

der andern dieser Verfahrungsweisen ist experimentell geprüft worden Die erste wirkliche Anwendung der astatischen Nadel, oder wie sie von Zenger genannt wird, der *Aequatorialboussole*, als Galvanometer ist übrigens schon im Jahr 1822 von G. G. Schmidt (1) gemacht worden. Derselbe benutzte damals die durch einen und denselben Strom sowohl in der horizontalen, wie in der verticalen Schwingungsebene bewirkten Ablenkungen in sehr scharfsinniger Weise, um daraus das Gesetz der ablenkenden Kraft des Stroms auf die Entfernung abzuleiten. Erd-Magnetismus.

Aus einer Zusammenstellung von Beobachtungen des Nordlichts, welche Hansteen (2) während einer Periode von 16 Jahren, von 1837 bis 1853, gemacht hat, scheint sich zu ergeben, daſs das Nordlicht einer jährlichen Periode gehorcht und jährlich zwei sehr deutlich ausgeprägte Maxima und Minima darbietet. Die ersteren entsprechen den Tag- und Nachtgleichen, die letzteren den Zeitpuncten des höchsten und niedrigsten Standes der Sonne. Nordlicht.

Plücker hat aus seinen Versuchen (3) über das Verhältniſs des in verschiedenen Substanzen inducirten Magnetismus zu der inducirenden Kraft, bei welchen sich übrigens das quadratische Verhältniſs der Anziehungen und Abstoſsungen nicht in gleicher Reinheit herausgestellt hatte, wie bei früheren von Becquerel und Tyndall mittelst der Drehwage und der Methode der Schwingungen angestellten Versuchen, gefunden, daſs beim Stahl die Proportionalität zwischen inducirender und inducirter Kraft noch für höhere Werthe der ersteren fortbesteht, als beim weichen Eisen. Geleitet von theoretischen Gesichtspuncten hat er daraus geschlossen, daſs der Widerstand, welchen Coërcitiv-kraft.

(1) Gilb. Ann. LXX, 243. — (2) Instit. 1854, 334; Arch. ph. nat. XXVIII, 136. — (3) Jahresber. f. 1854, 212 bis 216.

Coërcitivkraft.

harter Stahl der Magnetisirung entgegenstellt, geringer sei, als beim Eisen, wenn auch das Inductionsvermögen des letzteren Körpers an sich überwiege. Der genannte Physiker hat nun durch neue Versuchsreihen (1) seine früheren Beobachtungsresultate bestätigt. Einerseits halbkugelförmig abgerundete Knöpfe von glashartem Stahl, gelbem Stahl, blauem Stahl und weichem Eisen wurden auf fünf Magnete verschiedener Stärke, die mit gleichermafsen abgerundeten Polflächen versehen waren, aufgesetzt, und mittelst Gegengewichten an einer Wage abgerissen. Es ergaben sich dabei folgende Mafse der Anziehung :

	Glasharter Stahl		Gelber Stahl		Blauer Stahl		Weiches Eisen	
I.	0,1225	Grm.	0,268	Grm.	0,340	Grm.	0,405	Grm.
II.	1,1000	„	1,725	„	2,210	„	2,625	„
III.	18,4	„	25,0	„	29,9	„	36,0	„
	18,2	„	24,8	„	29,7	„	34,6	„
IV.	238	„	261	„	298	„	331	„
V.	1149	„	1245	„	1438	„	1572	„

Nimmt man die Anziehungen bei dem glasharten Stahl in den fünf Versuchsreihen zur Einheit, so ergeben sich für die übrigen Körper folgende Werthe :

	Gelber Stahl		Blauer Stahl		Weiches Eisen	
I.	2,18	Grm.	2,78	Grm.	3,31	Grm.
II.	1,72	„	2,21	„	2,62	„
III.	1,35	„	1,63	„	1,93	„
IV.	1,12	„	1,28	„	1,42	„
V.	1,08	„	1,25	„	1,37	„

Hieraus ersieht man deutlich, dafs der Stahl, je härter er ist, durch Induction um so schwächer magnetisirt wird, andererseits aber, bei wachsender inducirender Kraft, in um so rascher zunehmendem Verhältnisse. Uebrigens sind diese Thatsachen eigentlich nicht neu, und es scheint nicht, als ob ihnen gegenüber es nöthig sei, die seither üblichen Vorstellungen über Coërcitivkraft zu modificiren, also namentlich Körpern, wie dem weichen Eisen, die gröfste

(1) Pogg. Ann. XCIV, 28; Phil. Mag. [4] IX, 518.

Coërcitivkraft.

Coërcitivkraft zuzuschreiben, weil bei ihnen am Frühesten die Proportionalität der inducirten mit der wachsenden inducirenden Kraft aufhört zu bestehen. Sollte der verdiente Physiker in der That mifsverstanden worden sein, so könnte diefs doch nur daher rühren, dafs er ein in ganz bestimmtem Sinne in die wissenschaftliche Sprache aufgenommenes Wort in einer hiervon ganz abweichenden Bedeutung gebrauchte.

Magnetische Kraft des Sauerstoffs.

E. Becquerel (1), welcher, wie wir früher mittheilten (2), den specifischen Magnetismus einer gröfseren Anzahl von Körpern in den drei Aggregatzuständen mittelst der Drehwage gemessen hatte, glaubte in Anbetracht des besonderen Interesses, welches die magnetische Eigenschaft des Sauerstoffgases und der atmosphärischen Luft bietet, und mit Rücksicht darauf, dafs Plücker (3) nach der Methode gewöhnlicher Wägungen ziemlich abweichende Werthe gefunden hatte, seine Resultate bezüglich jener Gase durch Messungen nach einer der Plücker'schen ähnlichen Methode controliren zu müssen. Er bediente sich sehr dünner Glasballons von 140 bis 250 Cubikcentimeter Gehalt, welche indessen noch Widerstand genug boten, um luftleer gemacht werden zu können. Sie gingen in eine 8 bis 10 Centimeter lange Röhre aus, an deren Ende sich ein Messinghahn befand. Diese Ballons wurden an einer Wage, welche noch 1/4 Milligramm angab, so aufgehängt, dafs die Kugel in der Mitte zwischen den zwei 7 Centimeter dicken Armen eines Hufeisenmagnetes, welcher senkrecht aufgestellt war, schwebte. An die horizontalen Endflächen desselben waren Anker von weichem Eisen angesetzt, welche nach Innen so sphärisch ausgehöhlt waren, dafs sie eine concentrische Hülle in 5 bis 10 Milli-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 209; im Ausz. Compt. rend. XL, 910; Instit. 1855, 129; Arch. ph. nat. XXIX, 146; Phil. Mag. [4] IX, 474. — (2) Jahresber. f. 1849, 186; f. 1850, 217. — (3) Jahresber. f. 1851, 247; vgl. auch Jahresber. f. 1847 u. 1848, 253 u. f.

Magnetische Kraft des Sauerstoffs.

meter Abstand um den Glasballon bildeten. Becquerel legt besonderen Werth darauf, dafs die Ballons nicht wie bei Plücker's Versuchen in unmittelbare Berührung mit dem Magneten kamen, weil nach seiner Ansicht dadurch eine vorwiegende Einwirkung auf die Glasmasse und die daran hängende Luft vermieden wurde.

Zur Erregung des Magnetismus bediente sich der genannte Forscher 10 bis 60 Bunsen'scher Elemente und die Stromstärken mafs er mit einer Sinusboussole. Da der erregte Magnetismus nicht durchgängig der Stromstärke proportional war, sondern bei stärkeren Strömen hinter dem proportionalen Verhältnifs zurückblieb, so leitete Becquerel die vergleichenden Resultate für verschiedene Substanzen nur aus solchen Versuchen her, welche bei nahe gleicher Stromstärke angestellt waren. Er fand folgende Werthe:

Substanzen	Specif. Magnetismus nach Volumen	*Substanzen*	Specif. Magnetismus nach Volumen
Sauerstoffgas .	+ 0,1823	Galvan. Kupfer	— 1,41
Stickoxydgas .	+ 0,0498	Reines Silber .	— 2,32 *)
Luft . .	+ 0,0383	Reines Gold .	— 3,47 **)
Wasser . .	— 1	Natürl. Gold .	— 2,41
Reines Kupfer .	— 1,68	Wismuth . .	— 22,67

*) Gehämmertes Silber hatte den spec. Magnetismus — 2,5.
**) Diese Zahl wurde durch Versuche mit der Drehwage gefunden.

Bezüglich des Sauerstoffgases hatten die älteren Versuche Becquerel's mit der Torsionswage den Werth + 0,1910 ergeben, während Faraday + 0,1811 gefunden hatte. Der Magnetismus der Luft ist fast genau so grofs, als er sich aus dem Verhältnifs des Sauerstoffgases in der Luft berechnet, so dafs das Stickstoffgas als magnetisch indifferent erscheint. Faraday hatte einen etwas kleineren Werth = 0,0352 für den Magnetismus der Luft gefunden. Der specifische Magnetismus des Sauerstoffgases wurde von Becquerel dem Drucke, also der Dichte proportional gefunden. Mit steigender Temperatur nahm die magnetische Kraft äufserst wenig ab, für 1° Temperaturerhöhung um

weniger, als $^1/_{1000}$ der Wirkung, welche das Gas bei 14° zeigt. Magnetische Kraft des Sauerstoffs.

Versuche mit gesättigten Lösungen von Chlor, schwefliger Säure und Ammoniak in Wasser, welche in dem Glasballon an der Wage aufgehängt wurden, gaben Becquerel folgende Resultate :

Wasser	— 1
Gesättigte Lösung von Ammoniak .	— 1,0140
„ „ „ schwefliger Säure	— 1,0247
„ „ „ Chlor . .	— 1,0093.

Da die erstere Lösung 500 Volumina, die zweite 50, die dritte 2 Volumina Gas enthielt, so ergiebt sich für die magnetische Wirkung der Gase selbst :

Wasser	— 1
Ammoniakgas	— 0,0020
Schweflige Säure . . .	— 0,0005
Chlor	— 0,0046.

Faraday (1) hat in einer Abhandlung über Theorie des Magnetismus seine Ansicht dahin ausgesprochen, dafs weder die Annahme zweier magnetischer Flüssigkeiten, noch die Ampère'sche Hypothese der Molecularströme, welche W. Weber (2) auf den Diamagnetismus ausgedehnt hat, den sämmtlichen magnetischen Erscheinungen in befriedigender Weise Genüge thun; sowie auch manche theoretische Begriffe, wie z. B. derjenige der Polarität, noch keineswegs genügend festgestellt seien. Der genannte Forscher hält seinerseits die Ueberzeugung fest, dafs die diamagnetischen Phänomene nicht durch eine Polarität bedingt seien, welche derjenigen des Eisens entgegengesetzt sei, sondern dafs darin nur der Unterschied der Einwirkung des erregenden Magneten auf die diamagnetische Substanz und das umgebende Mittel zu Tag trete, was im Wesentlichen auf die von E. Becquerel (3) schon vor mehreren Jahren aufgestellte Theorie herauskommt, wonach man alle Körper in eine Reihe bezüglich ihrer specifischen magnetischen Theorie des Magnetismus.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 81; vgl. auch Sill. Am. J. [2] XXI, 262. — (2) Jahresber. f. 1852, 241. — (3) Jahresber. f. 1849, 186.

Theorie des Magnetismus. Kraft ordnen kann, und der leere Raum bezüglich seines specifischen Magnetismus zwischen die diamagnetischen und die paramagnetischen Körper zu stellen ist. Faraday nimmt freilich dabei noch die physische Existenz der magnetischen Kraftlinien und ein magnetisches Leitungsvermögen für alle erregbaren Substanzen in Richtung jener Linien an. Eines seiner Argumente gegen die Annahme einer diamagnetischen Polarität ist darauf gegründet, dafs, wie Tyndall bewies, die Intensität der diamagnetischen Kraft des Wismuths durch Compression in Richtung der Druckkraft gesteigert werden kann. Es sei ersichtlich, dafs, wenn die einzelnen Theilchen dem Eisen entgegengesetzt unter dem Einflusse eines Magneten erregt würden, das Nämliche auch unter dem Einflusse eines bereits diamagnetisch polar erregten Wismuththeilchens der Fall sein müsse. Danach müsse in einem Wismuthstäbchen die durch von Aufsen wirkenden Magnetismus erregte diamagnetische Kraft durch gegenseitige Einwirkung der Theilchen des Wismuths selbst geschwächt werden, und diefs offenbar um so mehr, je näher diese Theilchen einander gelagert seien — ein offenbarer Widerspruch mit Tyndall's Erfahrung. Wir gehen indessen auf die übrigen Betrachtungen Faraday's, welche den Kraftlinien und der Erörterung entgegengesetzt polarer Erscheinungen gewidmet sind, nicht näher ein. In letzterer Beziehung insbesondere verbreitet sich Faraday über die Erscheinungen, welche ein magnetisches Feld darbietet, das durch Umschliefsen mit sechs, vier oder drei gleichnamigen Polen ganz oder theilweise magnetisch neutralisirt ist.

Tyndall (1) glaubt gerade in der magnetischen Wirkung der Zusammendrückung ein *experimentum crucis* gefunden zu haben, welches nach seiner Ansicht die Unrichtigkeit der Becquerel-Faraday'schen Hypothese über die Ursache der diamagnetischen Erscheinungen schlagend darthun soll. Ein Würfel aus unfühlbar feinem Staub von

(1) Phil. Mag. [4] IX, 205; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLV, 124.

kohlens. Eisenoxydul geformt und auf das Ende des horizontalen Armes einer Drehwage aufgelegt, wird vom Magneten angezogen. Wird derselbe in einer seiner drei Axenrichtungen zusammengeprefst, so ist die Anziehung durch den nämlichen Magnetstab kräftiger, wenn die Richtung der Compression in die Verlängerung der Magnetaxe gebracht wird, als bei einer anderen Orientirung des Würfels. Da die Masse des von dem Würfel verdrängten magnetischen Mediums bei allen Lagen des ersteren ungeändert bleibt, so ist offenbar die Anziehung des Magnetes auf die Masse des Würfels selbst durch die Verdichtung vergröfsert. Denkt man sich nun den specifischen Magnetismus des Würfels im Verhältnifs zu dem des umgebenden Mittels abnehmen, und endlich kleiner, als dieser letztere werden, so müssen dann die Erscheinungen des Diamagnetismus hervortreten, ein Fall, welchen man in einem aus feinem Wismuthpulver geformten Würfel verwirklicht sieht. Wenn man aber einen solchen Würfel ebenfalls in einer Richtung comprimirte, so müfste, schliefst Tyndall, auch in diesem Falle die Anziehung des Magnetes auf die Masse des Würfels (welche ja nach der Becquerel-Faraday'schen Hypothese auch bei den diamagnetischen Körpern noch vorhanden ist) in Richtung der Compression am Stärksten sein, oder es müfste in dieser Richtung die diamagnetische Abstofsung am Schwächsten sich äufsern. Aber gerade das Umgekehrte findet bekanntlich statt. Ebenso müfste der mit dem kohlens. Eisenoxydul isomorphe Kalkspath in Richtung der Hauptaxe die schwächste diamagnetische Abstofsung erleiden, während der Versuch auch hier das Gegentheil zeigt. Theorie des Magnetismus.

Diese Erörterung Tyndall's hat Gegenbemerkungen von verschiedenen Seiten hervorgerufen. Zunächst bemerkt Faraday (1), es sei überhaupt nicht ausgemacht, ob durch Zusammendrückung des Wismuths

(1) Phil. Mag. [4] IX, 258.

Theorie des Magnetismus.

dessen Masse verdichtet werde, da nach Versuchen von Marchand und Scheerer (1) das Gegentheil stattzufinden scheine. Manche Phänomene seien übrigens durch die seither aufgestellten Theorieen des Magnetismus nicht erklärt, vielmehr mit denselben in Widerspruch, nämlich : 1) dafs die Richtung und Polarität der magnetischen Kraftlinien immer unzweideutig durch einen electrischen Strom angezeigt werde, der in einem im Bereiche jener Kraftlinien sich bewegenden Metalle rege werde, 2) dafs die polaren Gegensätze des Magnetismus und der Electricität immer in nothwendig gegenseitiger Beziehung aufträten. — W. Thomson (2) zeigt durch eine näher eingehende Demonstration, dafs die Diamagnetisirung einer linearen Reihe von Wismuththeilchen durch Magnetpole durch gegenseitige Einwirkung der Wismuththeilchen aufeinander geschwächt werde, wenn die Reihe in die Richtung der Kraftlinien fällt, dafs dagegen die diamagnetische Erregung erhöht werde in einer zu den Kraftlinien rechtwinkeligen Lage. Werden die Linie der Theilchen schief gegen die Kraftlinien gerichtet, so mache die Magnetaxe jedes Theilchens, anstatt diesen Linien parallel zu sein, einen kleinen Winkel mit denselben, und die hieraus hervorgehenden Kräftepaare müfsten nothwendig die Längedimension des Wismuths, wenn dessen Theilchen fest untereinander verbunden seien, den Kraftlinien parallel richten, während doch die Thatsachen diesem Schlusse offenbar entgegenstünden. — Williamson (3) hat bezüglich des Tyndall'schen *experimentum crucis* zu erinnern, dafs bei den damit in Verbindung gesetzten Schlüssen das in den Zwischenräumen des Wismuths gelagerte magnetische Medium unberücksichtigt geblieben sei. Wenn ein Würfel von kohlens. Eisenoxydul durch Compression magnetischer werde, so beweise diefs

(1) Gmelin, Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 847. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 290. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 541; London R. Soc. Proc. VII, 306; Instit. 1855, 384.

nur, dafs die damit verbundene Verringerung des in den Zwischenräumen gelagerten magnetischen Mediums mehr als ausgeglichen werde durch die magnetischen Krystalltheilchen, welche an die Stelle treten. Bei dem kohlens. Kalke sei der Fall der umgekehrte, daher der stärkere Diamagnetismus in Richtung der Compression. Bei beiden Körpern sei, wenn sie noch ihre anfängliche Krystallgestalt hätten, die optische Axe die Richtung, in welcher die Materie über die Theilchen des dazwischengelagerten Mediums am Entschiedensten bezüglich der magnetischen Wirkung überwiege. — A. Hirst (1) hat sich durch diese Bemerkungen Williamson's veranlafst gesehen, die vereinten Wirkungen eines Magnetes auf die materiellen Theilchen eines Körpers und auf diejenigen des dazwischengelagerten Mediums unter verschiedenen Voraussetzungen näher zu untersuchen, indem er dabei den von Tyndall bezeichneten Fall eines in einer einzigen Richtung comprimirten Würfels vor Augen hatte. In den beiden ersten Fällen, — 1) wenn die anziehende Kraft des Magnetes auf das dem Würfel eingelagerte Medium die gleiche in jeder Richtung gegen die Compressionslinie ist, 2) wenn die anziehende Kraft des Magnetes auf das Medium in der nämlichen Richtung am Gröfsten ist, in welcher auch die ponderablen Theile des Würfels am Stärksten angezogen werden —, gilt unbedingt Tyndall's Folgerung, dafs auch bei diamagnetischen Körpern die Anziehung in der Compressionsrichtung vergleichungsweise am Gröfsten, die Abstofsung also am Geringsten sein müfste. In dem dritten von Hirst betrachteten Falle dagegen, wenn man nämlich annähme, die Wirkung des Magnetes auf das eingelagerte Medium sei jedesmal senkrecht auf diejenige Richtung am Stärksten, in welcher die materiellen Theile am Stärksten afficirt werden, liefse sich eine solche Abnahme der letzteren Wirkung denken, dafs in der That eine diamagnetische

Theorie des Magnetismus.

(1) Phil. Mag. [4] X, 442; Instit. 1856, 146.

Theorie des Magnetismus.

Substanz in der Richtung der gröfsten Dichte (der Compression) am Kräftigsten von einem Magnetpole abgestofsen würde. Es sei demnach, wenn man diesen letzteren, allerdings wenig wahrscheinlichen Fall mit berücksichtige, das von Tyndall vorgeschlagene *experimentum crucis* nicht völlig stichhaltig. Noch weniger aber sei von Williamson dargethan, dafs die Thatsachen in Einklang mit der Becquerel-Faraday'schen Hypothese stehen und man der Annahme einer diamagnetischen Polarität entbehren könne.

Tyndall (1) hat auf W. Thomson's oben mitgetheilte Bemerkungen eine kurze Erwiderung gegeben, welche Thomson (2) zu nochmaligen Erörterungen Gelegenheit gab.

W. Thomson (3) hat eine Anzahl von Sätzen in elementarer Weise bewiesen, welche sich auf die Wirkungen beziehen, denen eine Magnetnadel im Felde ungleichförmig vertheilter magnetischer Kraft, je nach ihrer Lage bezüglich zu den Kraftlinien, ausgesetzt ist. I. Die Kraft, welche auf einen Punct einer gekrümmten Kraftlinie ausgeübt wird, ändert sich am Raschesten nach der Richtung der Normale, indem sie in der Richtung nach dem Krümmungsmittelpunct zunimmt. II. Die Zunahme der magnetischen Kraft in dieser Richtung innerhalb einer sehr kleinen Strecke verhält sich zur vollen Intensität, wie jene kleine Strecke zum Krümmungshalbmesser. III. Die totale Intensität variirt nicht von einem Punct zu einem sehr nahegelegenen in einer zur Krümmungsebene senkrechten Richtung. IV. Eine sehr kurze, unendlich dünne, gleichmäfsig longitudinal magnetisirte Magnetnadel, welche mit ihren beiden Enden in der nämlichen Kraftlinie eines magnetischen Feldes gelegen ist, erfährt eine Einwirkung, welche Resultante ist einer longitudinalen Kraft gleich dem Unterschied der auf ihre Endpuncte wirkenden Kräfte und einer zweiten rechtwinkelig zu der Nadel durch ihre Mitte gehenden Kraft, gleich dem

(1) Phil. Mag. [4] X, 422. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 66. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 241.

Unterschied der wirklich auf ihre Endpuncte wirkenden Kraft und derjenigen, welche darauf wirken würde, wenn die Nadel in der Krümmungsebene der Kraftlinie um ihre eigene Länge nach einer oder der anderen Seite verschoben würde. V. Die resultirende Kraft eines unendlich kleinen, längs einer Kraftlinie gerichteten Magnetes fällt in die Richtung der raschesten Aenderung der Totalintensität des Feldes und ist gleich dem magnetischen Moment der Nadel, multiplicirt mit der Aenderung der Totalintensität für die Einheit der Entfernung. Sie fällt in die Richtung der wachsenden Totalintensität, wenn der Magnet in stabiler Gleichgewichtslage, d. h. so liegt, wie das magnetische Feld selbst seine Pole kehren würde. Dagegen fällt die Resultante in die entgegengesetzte Richtung bei umgekehrter (labiler) Gleichgewichtslage des kleinen Magnetes. — Unter die zahlreichen Folgerungen aus diesen Sätzen kann Thomson sich nicht entschlagen, auch diejenige aufzunehmen, dafs eine Kugel einer diamagnetischen Substanz im magnetischen Felde eine Einwirkung nach solcher Richtung (vgl. Satz V) erfahre, als ob ihre Pole umgekehrt wie bei einer Kugel von weichem Eisen lägen. Uebrigens gelangt er auch zu der schon angedeuteten, in der oben besprochenen Controverse angewendeten Folgerung, dafs eine lineare Reihe fest unter einander verbundener Wismuthkugeln zwei Gleichgewichtslagen im magnetischen Felde habe, eine *labile* rechtwinkelig zu den Kraftlinien, und eine *stabile* in Richtung der Kraftlinien. Theorie des Magnetismus.

Tyndall (1) hat eine gröfsere Zahl für die Theorie der magnetischen und diamagnetischen Erscheinungen wichtiger Fragen einer Revision unterworfen, und namentlich von dem Gesichtspunct aus, welchen er gemeinschaftlich

(1) Phil. Trans. f. 1855, Part I; Phil. Mag. [4] X, 153 u. 257; im Ausz. Phil. Mag. [4] IX, 387; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 505; vgl. auch Sill. Am. J. [2] XIX, 24; XX, 114; Instit. 1855, 30, 228 und 375; Arch. ph. nat. XXX, 229.

Theorie des Magnetismus.

mit Knoblauch (1) bezüglich der Abhängigkeit der magnetischen Erscheinungen von der mehr oder minder dichten Gruppirung der materiellen Theilchen nach gewissen Richtungen festgestellt hatte, interessante Aufschlüsse gegeben. Auf die klare übersichtliche Darstellung des dermaligen Standpunctes der magnetischen Theorieen, welche Tyndall einleitungsweise giebt, gehen wir hier nicht ein, weil darin nur bereits Bekanntes mitgetheilt ist. In einem folgenden Abschnitte theilt der genannte Physiker Resultate einer Untersuchung über die Richtung mit, welche Würfel aus 35 verschiedenen Holzarten zwischen den Magnetpolen annahmen. Sie stellten sämmtlich ihre Faserrichtung äquatorial; auch wurden sie sämmtlich diamagnetisch abgestofsen, mit Ausnahme von schwarzem Eichenholz, welches, wie Tyndall annimmt, in eisenhaltigem Wasser gestanden und dadurch scheinbar paramagnetisch geworden war, während doch die äquatoriale Stellung der Faserrichtung immer noch die diamagnetische Natur der Holzmasse selbst verrieth.

In dem folgenden Abschnitte behandelt Tyndall das zuerst von Plücker (2) constatirte Phänomen, dafs manche Körper, wie z. B. Holzkohle, Holzrinde, sich in nächster Nähe zwischen zwei Magnetpolen äquatorial, in einigem Abstande aber, wenn sie vertical über die Mitte des Feldes gehoben oder unter dasselbe hinabgesenkt wurden, axial richten. Plücker hatte diese Erscheinung aus dem Zusammenwirken zweier entgegengesetzter Kräfte, einer attractiven und einer repulsiven, erklärt, indem er annahm, dafs die letztere mit wachsender Entfernung rascher abnehme, als die erstere; eine Hypothese, welche übrigens seitdem durch Messungen von Becquerel (3) und Tyndall (4) sich als nicht stichhaltig erwiesen hatte. Tyndall untersuchte nun das bezügliche Verhalten von 37 verschie-

(1) Jahresber. f. 1850, 224. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 257; f. 1852, 251. — (3) Jahresber. f. 1850, 219. — (4) Jahresber. f. 1851, 259.

denen Körpern, zum Theil natürlichen Krystallen, oder Wismuthstücken, zum Theil aus gepulverten Substanzen gebildeten Cylindern und Scheiben. Das Verhalten dieser zahlreichen und in magnetischer Beziehung sehr verschiedenartigen Substanzen zeigte die gröfste Uebereinstimmung. Alle paramagnetischen Substanzen richteten zwischen den Polen ihre längste Dimension axial, und wenn sie gehoben oder gesenkt wurden, äquatorial; alle diamagnetischen Substanzen nahmen in der Mitte des magnetischen Feldes die äquatoriale, oberhalb und unterhalb desselben die axiale Stellung an. Diese Aenderung der Stellung wurde aber niemals wahrgenommen, wenn die Körper in Kugelform angewendet wurden. Kugeln von Kalkspath richten die optische Axe in den drei Lagen äquatorial, eine Kugel aus comprimirtem Wismuth richtet die Compressionslinie ebenso, eine Kugel von comprimirtem Eisenspath richtet die Compressionslinie in den drei Lagen axial. Diese Wirkung der Structur war aber in allen obengenannten Versuchen durch die Kräfte, welche durch die vorherrschende Längendimension der Substanzen ins Spiel gesetzt wurden, überwunden, und Tyndall hatte die Anordnung immer so getroffen, dafs beide Arten von Wirkungen in der That einander immer entgegengesetzt waren. Aus diesem Gegensatze erklärt denn auch der genannte Physiker, nachdem er die beiden hier ins Spiel tretenden Richtkräfte noch an einer gröfseren Zahl interessanter Beispiele, welche wir leider hier nicht näher erörtern können, in's hellste Licht gesetzt hat, das oben angeführte Verhalten. Unmittelbar zwischen den Polspitzen machte sich der Einflufs der Längendimension überwiegend geltend, so dafs diese bei diamagnetischen Körpern äquatorial, bei paramagnetischen axial gerichtet wurde. Wenn aber die Substanzen durch Heben oder Senken in ein magnetisches Feld von gröfserer Gleichmäfsigkeit versetzt wurden, trat der Einflufs der Structur in's Uebergewicht, die Körper mufsten sich, bei der einmal getroffenen Anordnung, um einen rechten Winkel drehen.

Theorie des Magnetismus.

Theorie des Magnetismus.

Wie sehr die Beschaffenheit des magnetischen Feldes von Einflufs ist, zeigten Versuche mit Stäbchen aus 31 verschiedenen Holzarten, welche trotz ihres evident dargethanen diamagnetischen Characters in der Mitte eines zwischen flachen Polflächen begriffenen magnetischen Feldes ihre Längenaxe, welche zweimal so grofs als die Dicke war, axial richteten. Dafs davon nicht die Wirkung der Faserrichtung, welche rechtwinkelig zur Längenaxe stand, Ursache war, bewies Tyndall dadurch, dafs er diese Richtung vertical, also in die Verlängerung des Aufhängefadens brachte. Zudem verhielten sich Stäbchen aus Wachs, Schwefel, Hirschhorn ebenso wie das Holz. Tyndall bemerkt zur Erklärung, dafs hier die magnetische Intensität von der Mitte des Feldes aus in äquatorialer Richtung rascher zunehme, wegen der Annäherung an die Polkanten, als in der axialen, nach der Mitte der Polflächen gerichteten Linie. Die Längenaxe der diamagnetischen Substanzen bewege sich daher in diesem Falle nach den Orten der geringsten magnetischen Intensität, indem sie sich axial richte.

In einer gröfseren Reihe von Versuchen, bei welchen die Methode von Schwingungen zur Ermittelung der anziehenden oder abstofsenden Kraft eines Electromagnetes auf weiches Eisen, Wismuth, Eisenspath, Eisenvitriol, natürlichen Schwefel und Kalkspath angewendet wurde, bestätigte Tyndall, dafs jene Kräfte sich wie das Quadrat des inducirenden Magnetismus verhielten, welcher seinerseits der Stromstärke proportional angenommen werden konnte (1). Nur bei den höchsten Stromstärken blieb die Anziehungskraft hinter dem quadratischen Verhältnifs zurück, und diefs in gleicher Weise beim weichen Eisen und beim Wismuth. Eine vollkommen harte, magnetisirte Stahlnadel wird bekanntlich durch magnetische Kräfte, welche keinen neuen Magnetismus in der Nadel zu erregen vermögen, nur im einfachen Verhältnifs der Intensität angezogen.

(1) Jahresber. f. 1850, 219; f. 1851, 259.

In einem folgenden Abschnitte, in welchem Tyndall die vereinte Wirkung zweier Magnetpole und eines in einer Spirale kreisenden Stromes auf paramagnetische und diamagnetische Substanzen untersucht, geht er von folgender Eintheilung dieser Substanzen aus : Das Verhalten eines Stäbchens von weichem Eisen zwischen den Magnetpolen characterisirt die *normal-paramagnetischen* Körper; ein Wismuthstäbchen, bei welchem die Hauptspaltungsrichtung der Längsaxe parallel ist, welches sich also unbedingt äquatorial richtet, ist der Typus der *normal-diamagnetischen* Körper. Ein Stäbchen aus Staub von Eisenspath, in Richtung seiner kürzesten Dimension comprimirt und im magnetischen Felde so aufgehängt, dafs die Compressionsrichtung horizontal liegt, richtet sich äquatorial; es repräsentirt einen *abnormal-paramagnetischen* Körper. Ein Wismuthstäbchen, dessen Hauptspaltung rechtwinkelig zur Längsaxe steht, richtet seine Längsaxe axial; es ist der Typus der *abnormal-diamagnetischen* Körper. Ohne dafs es nöthig wäre, die ganze Versuchsreihe Tyndall's wiederzugeben, worin die Gleichgewichtslagen der genannten vier Klassen von Körpern unter Einwirkung des Magnetes oder der Spirale allein, oder beider vereint ausgemittelt wurden, läfst sich als allgemeines Resultat angeben, dafs der normal-paramagnetische und der abnormal-diamagnetische Stab sich ganz identisch verhielten, so wie diefs andererseits mit dem abnormal-paramagnetischen und normal-diamagnetischen der Fall war. Dagegen bildeten die normalen Stäbe gegen einander in ihrem ganzen Verhalten stets den vollkommensten Gegensatz, ebenso die abnormalen. Tyndall hat dieses characteristische Verhalten durch schematische Figuren übersichtlich veranschaulicht. Theorie des Magnetismus.

Der genannte Physiker spricht sich entschieden für die Annahme diamagnetischer Polarität aus, und er bewies dieselbe, welche übrigens durch W. Weber bereits völlig aufser Zweifel gestellt war, durch Versuche, bei welchen er die Enden eines durch eine Inductionsspirale diamagne- Diamagnetische Polarität.

Diamagnetische Polarität. tisirten Wismuthstäbchens der Einwirkung zweier Magnetpole so aussetzte, daſs der Nordpol am Ende a von Links her, der Südpol am Ende b von Rechts her wirksam war. Ging der Strom in der Inductionsspirale so, daſs in einem Eisenstäbchen das Ende a zum Südpol geworden wäre, so erlitt das Wismuthstäbchen durch die beiden Magnetpole die gewöhnliche Abstoſsung. Kehrte man aber den Strom in der Spirale um, so verwandelte sich die Abstoſsung in Anziehung, ein Beweis, daſs in dem Wismuthstäbchen a zum Südpol und b zum Nordpol geworden war; während man zugleich schlieſsen muſs, daſs im vorhergehenden Falle die entgegengesetzte Polarität stattgefunden habe. Wenn jedem der zwei Magnetpole noch ein ungleichnamiger auf der andern Seite des Wismuthstäbchens gegenübergestellt wurde, so war die Wirkung in jedem der angeführten Fälle um so kräftiger, während sie hätte aufgehoben werden müssen, wenn eine indifferente Anziehung gegen das Wismuth und das magnetische Medium die Ursache der diamagnetischen Phänomene gewesen wäre. Tyndall hatte übrigens die Magnetpole, welche sämmtlich Electromagneten angehörten, schwach genug gewählt, um sicher zu sein, daſs sie nicht eine wesentliche Störung in der durch die Spirale hervorgerufenen Induction zu bewirken vermochten.

So ausgemacht auch Tyndall die diamagnetische Polarität scheint, so wenig hält er den Grund derselben für gehörig erkannt; die ältere Hypothese zweier magnetischen Flüssigkeiten reicht offenbar nicht aus, und die von Weber erweiterte Ampère'sche Theorie scheint Tyndall zu künstlich und in ihren Folgesätzen im Widerspruch mit den Thatsachen. Es folge aus dieser Theorie, daſs der Diamagnetismus des Wismuths durch die gegenseitige Induction der Wismuththeilchen selbst geschwächt werde. Wenn man aber feines Wismuthpulver in überkupferten eisernen Hohlcylindern einem mächtigen hydraulischen Drucke aussetze, so werde das so geformte Wismuth am

Kräftigsten diamagnetisch in der Compressionsrichtung, während doch die Folgerung aus Weber's Theorie wegen der gröfseren Annäherung der Theilchen eher eine Schwächung erwarten lasse. Dieselbe den Thatsachen widersprechende Annahme, bemerkt Tyndall, scheine auch dem von W. Thomson aufgestellten Satze zu Grunde zu liegen, wonach ein bezüglich zu den Dimensionen und der Entfernung des Magneten kleines Wismuthstäbchen, wenn es sich frei um seinen Schwerpunct bewegen könnte, die Richtung der magnetischen Kraftlinien annehmen sollte. Diamagnetische Polarität.

In einem Anhange zu seiner Abhandlung widerlegt Tyndall zunächst einige Einwürfe Matteucci's, und kommt dann nochmals auf die Frage der diamagnetischen Polarität zurück, um Versuche zu beschreiben, welche dieselbe gegenüber der Becquerel-Faraday'schen Hypothese unwiderleglich darthun sollen. Da indessen diese Versuche im Wesentlichen auf das bereits oben (S. 200) besprochene *experimentum crucis* herauskommen, so gehen wir hier nicht nochmals darauf ein. Tyndall publicirt bei dieser Gelegenheit auch vergleichende Messungen über die Intensität der diamagnetischen Abstofsung gegen einen Würfel von comprimirtem Wismuthpulver, je nachdem die Compressionsrichtung axial oder äquatorial fällt. Die Abstofsungen verhielten sich bei den verschiedensten Stromkräften constant wie 3 : 2.

W. Weber (1) bemerkt bezüglich der von Tyndall gegen seine Erweiterung der Ampère'schen Theorie zur Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen erhobenen Einwände, dafs allerdings mit Nothwendigkeit aus dieser Theorie folge, dafs die gegenseitig inducirende Wirkung der Wismuththeilchen die diamagnetische Induction durch äufsere Kräfte schwäche, dafs aber dieser Einflufs bewiesenermafsen zu gering sei, um bei den Erscheinungen, welche durch Compression des Wismuths eintreten, als

(1) Phil. Mag. [4] X, 407.

Diamagnetische Polarität. wesentlicher Factor mitzuwirken. Weber führt weiter aus, dafs die *Erregung* von Molecularströmen in Wismuth keineswegs eine neue, willkürliche Annahme, sondern eine nothwendige Consequenz aus Ampère's Theorie sei, welche dieser Physiker selbst gezogen haben würde, wenn ihm Faraday's Entdeckung der Voltainduction bekannt gewesen wäre. Allerdings sei es nothwendig, Canäle anzunehmen, welche die Molecüle umgeben und worin permanente electrische Ströme circuliren können; indessen seien *lineare* Ströme nur zur Umgehung mathematischer Schwierigkeiten angenommen, und wenn letztere gehoben seien, werde man auch von ersteren und den nach Ohm's Gesetz ihnen nothwendigen ringförmigen Canälen absehen können. So künstlich Ampère's Theorie erscheinen möge, so hätte dieselbe doch in Verbindung mit den Gesetzen der Voltainduction und dem Ohm'schen Gesetze auch ohne die Entdeckung Faraday's zu den diamagnetischen Erscheinungen hinführen müssen.

Tyndall (1) hat einen aus vier Kupferspiralen nebst zugehörigen cylindrischen Eisenkernen und Ankern bestehenden Electromagneten unter dem Namen »*Polymagnet*« beschrieben, welchem er eine bequeme Einrichtung zur Anstellung aller magnetischen und diamagnetischen Fundamentalversuche gegeben hat, und welcher sich sowohl zu Demonstrationen in Vorlesungen, als zu wissenschaftlichen Untersuchungen eignet. Die Beschreibung des Apparates, sowie die erläuternde Aufzählung der Versuche kann hier nicht wiedergegeben werden, da die beigegebenen Abbildungen zum Verständnifs unentbehrlich sind.

Die Einwände, welche Feilitzsch (2) gegen die Versuche von W. Weber (3) über diamagnetische Polarität des Wismuths erhoben hatte, haben eine Entgegnung von

(1) Phil. Mag. [4] IX, 425. — (2) Jahresber. f. 1854, 218; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 242; f. 1852, 251. — (3) Jahresber. f. 1852, 284 u. f.

Quintus Icilius (1) hervorgerufen, worin gezeigt ist, dafs die Weber's Ansichten entgegengesetzten Resultate, welche Feilitzsch erhalten hatte, zum gröfsten Theil auf nicht ganz fehlerfrei angestellten Versuchen oder auch einseitig gefafsten Schlufsfolgerungen beruhten. Quintus Icilius wendete, bei 195^{mm} Länge des Wismuthstabes, eine Spirale von 663^{mm} Länge an, und der Stab wurde so auf- und abbewegt, dafs sein äufserstes Ende immer 137^{mm} vom Ausgang der Spirale entfernt blieb; er bewegte sich daher in einem Raum von gleicher electrischer Intensität, und es war mithin an eine merkliche Wirkung durch Inductionsstöfse in der Masse, welchen Feilitzsch die von Weber der diamagnetischen Polarität beigemessenen Wirkungen zuschreiben wollte, nicht zu denken. Auch hätte ein Stromwechsel bei ruhendem Wismuthstabe, wenn die Induction die Ursache wäre, wie Quintus Icilius bemerkt, eine 4000 mal stärkere Ablenkung hervorbringen müssen, als eine Verschiebung des Wismuthstabes aus der höchsten in die tiefste Lage bei ungeänderter Richtung und Stärke des Stromes. Die Versuche zeigten aber, dafs die Wirkung im letzteren Fall ungleich gröfser war, als im ersteren. Diamagnetische Polarität.

Durch eine gröfsere Reihe von Versuchen zeigte Quintus Icilius, was Feilitzsch bestritten hatte, dafs auch bei *ruhendem* Wismuthstabe der Stand des Magnets ein anderer war, je nachdem das Wismuth bei gleicher Stromrichtung in der oberen oder in der unteren Lage sich befand. Aus allem diesem ergab sich, dafs eine etwa vorhandene Voltainduction in der That unmerklich gering sein mufste, während, wie Quintus Icilius durch Versuche mit einem Kupferstabe zeigte, die von dem Magnetstabe ausgeübte Magnetinduction merklicher hervortrat. Bei dem einen weit gröfseren Widerstand bietenden Wismuth konnte freilich auch die letztere von keinem Belange sein.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 81.

Circularpolarisation durch Magnetismus. gerufenen Circularpolarisation die Drehung der Schwingungsebene des Lichtes der magnetischen Kraft proportional ist. In einer Fortsetzung seiner Arbeit hat nun Verdet (1) nachgewiesen, dafs wenn die Fortpflanzungsrichtung des polarisirten Lichtes mit der Axe der magnetischen Kraft einen Winkel α bildet, die Drehung der Schwingungsebene proportional dem Cosinus dieses Winkels ist. Bei Versuchen mit Faraday'schem schwerem Glase bewährte sich das Gesetz zwischen 0° und 75°; die Versuche mit Schwefelkohlenstoff erstreckten sich auf Neigungswinkel von 0° bis 60°, und auch hierbei war die Uebereinstimmung mit dem Gesetze sehr gut.

Electricität. Electrische Vertheilung. Volpicelli, anknüpfend an die letzten Untersuchungen Melloni's (2) über statisch-electrische Vertheilungserscheinungen, hat dieselben weiter zu erläutern und auf bekannte statisch-electrische Gesetze zurückzuführen gesucht (3). Aus seinen experimentellen Mittheilungen entnehmen wir den folgenden Versuch, der uns ein gut gewähltes Beispiel scheint, die fortdauernde Thätigkeit der gebundenen Electricität darzuthun. Einem Pendelelectroscope (a) nähere man bis zu einem gewissen Abstande, der dann unverändert erhalten wird, eine geriebene Siegellackstange, und entziehe dem Electroscope durch augenblickliche Berührung die darin frei gewordene gleichartige, hier negative Electricität. Wenn hierauf ein nicht isolirter Leiter (b) allmälig genähert wird, so gehen die Pendel auseinander, vermöge der Abstofsung, welche die in b gebundene positive Electricität gegen das gleichartige Fluidum in a ausübt.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 37; Phil. Mag. [4] IX, 481. — (2) Jahresber. f. 1854, 227. — (3) Compt. rend. XL, 246; XLI, 553; Arch. ph. nat. XXVIII, 222; XXX, 288; Instit. 1855, 45. 355; Cimento II, 100. 145.

Befand sich der nicht isolirte Leiter b schon vor der Einwirkung der Siegellackstange in der Nähe des Electroscops, so werden die Pendel desselben bei seiner Entfernung mit — E divergiren, oder ihre Divergenz wird in diesem Sinne zunehmen, weil ein Theil der — E von a vorher durch die gebundene + E des Körpers b beschäftigt war. Electrische Vertheilung.

Volpicelli hat auch bezüglich der schon in früheren Berichten erwähnten Beobachtungen über das gleichzeitige Auftreten beider Electricitäten an entgegengesetzten Seiten eines Nichtleiters einige weitere Mittheilungen an de la Rive (1) gemacht; letzterer unterwirft dieselben einer sehr günstigen Kritik und neigt zu der Annahme einer electrischen Polarität, als dem natürlichen Zustande der Molecüle. Es ist insbesondere der folgende, von Volpicelli ausgeführte Versuch, welcher zu dieser Auffassungsweise geführt hat. Einen Metallstab, an beiden Enden mit einer isolirenden Schicht, z. B. mit Schellack überzogen, lasse man an dem mittleren entblöfsten Theil über eine Metallunterlage gleiten, die isolirt, oder auch abgeleitet sein kann. Die Aufsenflächen der beiden isolirenden Schichten sollen dann entgegengesetzte electrische Zustände annehmen, deren Ordnung von der Richtung des Reibens abhänge. Aus dieser und ähnlichen Thatsachen schlofs Volpicelli, dafs die von der Reibung des Metallstabs abhängigen Längenschwingungen, indem sie sich bis zu den Schellacküberzügen an beiden Enden des Stabs fortpflanzten, die Ursache der electrischen Ausscheidung waren. Diese Erklärung des Phänomens, das übrigens, wie es scheint, von andern Physikern bis jetzt nicht constatirt worden ist, wurde von Ratti (2) angegriffen und von Fabri (3) vertheidigt.

Einen geometrischen Ausdruck über die Vertheilung der natürlichen Electricitäten eines ellipsoïdischen Con-

(1) Arch. ph. nat. XXVIII, 265. — (2) Cimento II, 244; Arch. ph. nat. XXX, 242. — (3) Cimento II, 250; Arch. ph. nat. XXX, 244.

ductors unter dem Einflusse einer weit entfernten electrischen Masse hat Beer (1) mitgetheilt.

Absorption der Electricität durch befeuchtete Oberflächen.

Marianini (2) hat die Beobachtung gemacht, dafs Körper, die man mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten befeuchtet, dadurch in hohem Grade befähigt werden, die Electricität eines electrischen Nichtleiters, den man damit in Berührung bringt, aufzunehmen. Bringt man z. B. einen Wassertropfen auf den Knopf eines Electroscops und berührt die benetzte Stelle mit einem electrisirten Glasstabe, so divergiren die Goldblättchen und bleiben auch nach Entfernung des Stabs mit Electricität beladen, während wenn die Berührung an einer trockenen Stelle stattgefunden hatte, die Pendel nach Entfernung des Stabs wieder zusammenfallen.

Versuche mit Telegraphendrähten.

Wheatstone (3) hat mit der für den electrischen Telegraphen im Mittelmeer bestimmten untersee'schen Kabel einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse, wenn auch nicht principiell neu, doch mit Rücksicht auf die Mittel, welche zur Verfügung standen, grofses Interesse bieten.

Die Kabel war 110 englische Meilen lang und enthielt sechs Kupferdrähte von einem Sechszehntel-Zoll im Durchmesser, deren jeder durch einen Guttapercha-Ueberzug von einem Zehntel-Zoll Dicke isolirt war. Das Ganze umgaben 12 dicke, schraubenförmig herumgedrehte Eisendrähte, die eine vollständige metallische Hülle von einem Drittel-Zoll Dicke bildeten. Die Kabel war in einem trockenen Brunnen aufgewickelt und die Drahtenden wurden mit Hülfsdrähten verbunden, die es möglich machten, einen electrischen Strom in gleicher Richtung entweder durch alle sechs zur einfachen Länge verbundene Drähte, oder durch eine

(1) Pogg. Ann. XCIV, 192. — (2) Cimento I, 50; Arch. ph. nat. XXIX, 144. — (3) London R. Soc. Proc. VII, 328; Phil. Mag. [4] X, 56; Pogg. Ann. XCVI, 164; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 121; Instit. 1855, 433; Cosmos VI, 602; Arch. ph. nat. XXIX, 246; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 94.

geringere Zahl derselben zu leiten, wobei die Verbindungen im Experimentirzimmer nach Belieben vollzogen werden konnten. Die Eisenhülle ertheilte diesem zusammengesetzten Leiter die Eigenschaft, ähnlich einem in Wasser eingetauchten isolirten Draht (1), eine electrische Ladung anzunehmen, sobald das eine Ende isolirt in die Luft ragte, das andere mit dem einen Pol einer galvanischen Batterie verbunden wurde, deren anderer Pol ableitend zur Erde geführt war. — Wenn in den ganzen 660 Meilen langen Draht drei Galvanometer eingeschaltet wurden, zwei an den Enden, einer in der Mitte der Länge, und man dann das eine Drahtende ableitete, das andere mit dem einen Pol der Batterie verknüpfte, deren anderer Pol endlich auch mit einer Erdplatte ableitend verbunden wurde, so erfolgte die Einwirkung auf die Galvanometer successive, nach Ordnung ihrer Abstände von der Batterie, ganz so, wie unter ähnlichen Umständen auch Faraday gefunden hatte. Verfuhr man aber umgekehrt, d. h. wurde das freie Ende der Batterie zuerst und nachher das freie Ende des Drahts jedes mit einer besonderen Erdplatte verknüpft, so trat auch die Wirkung auf die Galvanometer in umgekehrter Ordnung ein, d. h. die Nadel des von der Batterie entferntesten wurde zuerst in Bewegung gesetzt. Wenn man das zweite Drahtende, anstatt durch Vermittlung der Erde, unmittelbar mit dem zweiten Batteriepole in Verbindung setzte, so wurden die beiden an den Enden des Drahts befindlichen Galvanometer sogleich und gleichzeitig, das in der Mitte des Drahts eingeschaltete aber erst später erregt. Als man den Draht in der Mitte seiner Länge unterbrach und darauf wieder vereinigte, wurde das mittelste Galvanometer zuerst ergriffen, und die nahe bei den Batteriepolen später. Wheatstone folgert aus diesen Versuchen, daſs die Erde nicht einfach als Leiter betrachtet werden darf. Da bei dem einen Versuche, zwischen den beiden in den

Versuche mit Telegraphendrähten.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 280.

Versuche mit Telegraphendrähten.

Erdboden gesteckten Enden, ein Abstand von nur wenigen Ellen vorhanden war, so würden, hätte der Boden zwischen ihnen nur als Leiter (nicht wesentlich als *Ableiter*) gewirkt, die Galvanometer an den Enden des Drahts bei dem einen wie bei dem andern Versuche gleichzeitig erregt worden sein. Der folgende Versuch zeigt, dafs der Draht, ungeachtet der auf seine Isolirung verwendeten Sorgfalt, fortdauernd einen Theil der von ihm aufgenommenen Electricität verlor. Der eine Pol der Batterie wurde mit der Erde verbunden, der andere mit dem einen Ende des 660 Meilen langen Drahtes, dessen anderes Ende isolirt blieb. Obschon also keine Schliefsung stattfand, zeigte doch die Nadel eines nahe bei der Batterie eingeschalteten empfindlichen Galvanometers eine constante Abweichung, die sich, wenn die Drahtlänge verkürzt wurde, ungefähr in demselben Verhältnisse verminderte. Wheatstone meint, dafs die diesen schwachen Strömen entsprechenden Verluste nicht sowohl einer unvollkommenen Isolation zuzuschreiben seien, als vielmehr dem Umstande, dafs die statische Electricität, mit welcher der Draht seiner ganzen Länge nach geladen ist, eine gleichförmige und stete Zerstreuung erfährt, gleich wie sie bei jedem andern geladenen Körper in einem isolirenden Medium stattfinden würde.

Die Versuche von Latimer Clark (1) mit einem isolirten Erd-Drahte von 768 engl. Meilen Länge, deren Hauptresultate Melloni bereits vor zwei Jahren mitgetheilt hat, sind nun von Faraday (2) mit etwas gröfserer Vollständigkeit, jedoch ohne neue Zusätze bekannt gemacht worden.

Verdichtungsapparate.

Einen Aufsatz über die Bestimmung der Capacität electrischer Verdichtungsapparate, z. B. derjenigen einer Leidener Flasche, hat W. Thomson mitgetheilt (3).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 278. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 161; Pogg. Ann. XCVI, 488; Arch. ph. nat. XXVIII, 328; Instit. 1855, 259. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 531.

Betrachtungen über Luftelectricität bei heiterem Himmel hat L. della Casa (1) mitgetheilt; Poey Betrachtungen über kugelförmige Blitze (2) und Angaben über Blitze ohne Donner, die in Havannah beobachtet wurden (3); H. Ware (4) Beobachtungen über St. Elmsfeuer auf festem Land. Luft-electricität.

Zantedeschi (5) giebt die von einer Zeichnung begleitete Beschreibung eines Electroscops, speciell bestimmt, um Vertheilungserscheinungen damit aufzuzeigen. Electroscop.

Riefs, der auf den Gedanken, ein Sinus-Electrometer zu construiren, fast gleichzeitig mit Kohlrausch gekommen war (6), hat nunmehr die Einrichtung seines Instrumentes ebenfalls bekannt gemacht (7). Sie gestattet wohl keine gröfsere Genauigkeit im Messen, aber vielleicht mehr Bequemlichkeit in der Handhabung, als diejenige des früher von Kohlrausch beschriebenen Instrumentes (8). Sinus-electrometer.

E. du Bois-Reymond (9) hat eine Vorrichtung beschrieben, um feine galvanometrische Versuche einem grofsen Publicum zugleich zeigen zu können. Sie besteht darin, das magnetische System mit einer spiegelnden Fläche zu versehen, welche an der Drehung Theil nimmt, und durch die ein Bündel paralleler, von einem sehr glänzenden Lichtpuncte ausgehender Strahlen auf einen Schirm geworfen wird. So erkennt man die Bewegungen der Nadel aus denjenigen des auf dem Schirm aufgefangenen Bildes. Galvanometer.

W. Zenger (10) hat eine Formel berechnet, um die unmittelbaren Angaben der Tangentenboussole auf ihre wahren Werthe zu reduciren.

(1) Cimento I, 350. — (2) Compt. rend. XL, 1183. — (3) Compt. rend. XLI, 75; Arch. ph. nat. XXX, 60. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 272; Instit. 1856, 154. — (5) Wien. Acad. Ber. XVII, 171. — (6) Pogg. Ann. LXXXVIII, 498. — (7) Pogg. Ann. XCVI, 513; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLVI, 502. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1853, 262. — (9) Pogg. Ann. XCV, 607; Phil. Mag. [4] XI, 109. — (10) Wien. Acad. Ber. XVII, 361.

Galvanische Kette.

Wheatstone (1) hat die Stellung des Aluminiums in der Volta'schen Reihe geprüft. In eine Auflösung von Aetzkali getaucht findet er dasselbe negativ gegenüber dem Zink, aber positiv gegenüber dem Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Platin. Besonders mit dem Kupfer bildet es eine ziemlich kräftige Kette von einiger Beständigkeit. In Salzsäure verhalten sich Zink und Cadmium gegen Aluminium als electropositive Körper. In verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sind unter den vorher genannten Metallen nur Platin und Kupfer electronegativ gegenüber dem Aluminium.

Ein galvanisches Paar, gebildet aus Aluminium und amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure, soll nach Hulot (2) eine beträchtliche Wasserstoffentwicklung bewirken und einen Strom in Bewegung setzen, wenigstens dem eines Platin-Zinkpaares in derselben Flüssigkeit vergleichbar.

E. Becquerel (3) hat die bekannte (4) Erscheinung, dafs abnehmende electrische Ströme, durch Hin- und Herbewegung oder Umdrehung in der Flüssigkeit der einen oder andern, oder auch beider eingetauchter Platten, eine gröfsere Dauer erhalten, zum Gegenstande experimenteller Studien gemacht. Er findet : wenn gleichartige Streifen in verdünnte Säuren, in alkalische oder Salzlösungen eingetaucht werden, aber nur bei dem einen derselben ein regelmäfsiger Wechsel der die feste Oberfläche berührenden flüssigen Theile eingeleitet wird, dafs dann ein electrischer Strom bei einigen Körpern, wie bei Kohle, Platin, Gold, vom bewegten Streifen durch die Flüssigkeit zum ruhen-

(1) London R. Soc. Proc. VII, 369; Chem. Gaz. 1855, 198; Phil. Mag. [4] X, 143; Pharm. Centr. 1855, 464; Arch. ph. nat. XXIX, 350. — (2) Compt. rend. XL, 1148; Instit. 1855, 178; Pharm. Centr. 1855, 463; Arch. ph. nat. XXIX, 350. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 401; im Ausz. Compt. rend. XL, 1344; Instit. 1855, 217; Arch. ph. nat. XXX, 70. — (4) Vgl. u. a. Ann. Ch. Pharm. XLV, 137.

den, bei andern dagegen, wie bei Zink, Eisen, Blei und im Allgemeinen bei solchen, die von der Flüssigkeit leicht angegriffen werden, vom ruhenden Streifen zum bewegten geht. Bei dem Kupfer kamen beide Bewegungsrichtungen vor. Galvanische Kette.

Becquerel hält nicht für unwahrscheinlich, dafs Reibung bei diesen Erscheinungen mitwirkt, glaubt jedoch nicht, dieselbe als wesentliche Ursache betrachten zu dürfen. Stehen verschiedenartige Streifen, z. B. Zink und Kupfer, einander in der Flüssigkeit gegenüber, so bewirkt die Drehung beider Streifen oder auch des negativen allein einen sehr auffallenden Einflufs auf die Erhaltung der Stromstärke. In diesem Falle betrachtet Becquerel als Ursache der Erscheinung die durch die Bewegung beförderte Depolarisation der negativen Platte. In der constanten Zink-Kupferkette war die Bewegung ohne Einflufs. Die electromotorische Kraft der durch Drehung der Electroden in dauernderer Thätigkeit erhaltenen Kette kam, wenigstens anfangs, derjenigen der constanten Kette sehr nahe. Indessen trat doch nach und nach eine merkliche Verminderung ein. Zu bemerken ist, dafs jene grofse Kraft der unbeständigen, aber rotirenden Kette nur dann anfangs stattfand, wenn die Zelle, worin der Kupfercylinder gedreht wurde, nicht mit Flüssigkeit, sondern mit einer teigartigen Masse angefüllt war, die man durch Zusammenkneten von gepulvertem Braunstein oder gepulverten Coaks mit der Flüssigkeit erhalten hatte. Becquerel scheint nicht befürchtet zu haben, dafs diese leitende Masse dabei selbst die Rolle als negative Electrode übernommen haben mochte; denn als er mit nassem Sande anstatt jenes Teiches eine weit geringere Kraft erhielt, so glaubte er diefs ausschliefslich nur einem durch den Sand vermehrten Leitungswiderstand zuschreiben zu müssen. Diese letzte Parthie der Untersuchung war, wie man hieraus erkennt, nicht mit grofser Umsicht geleitet, während man in der ersten neue Thatsachen vermifst.

Galvanische Kette.

Callan (1) empfiehlt wiederholt (2) das Gufseisen als Stellvertreter des Platins in der galvanischen Kette. Streifen von Gufseisen und Zink, einander so nahe wie möglich gebracht, sollen in eine und dieselbe Flüssigkeit eingetaucht werden, in Schwefelsäure mit 3 bis 4 Theilen Wasser oder Kochsalzlösung vermischt. Dabei müsse das Gufseisen an allen den Stellen, die nicht zur Erregung beitragen, sorgfältig vor Corrosion geschützt werden.

In einer Abhandlung über die chemische Wirkung, welche die Erzeugung gespannter Electricität in einem Volta'schen Paare begleitet (3), beschreibt de la Rive folgenden Fall einer Störung des electrischen Gleichgewichtes gleichartiger Metallplatten, dadurch bewirkt, dafs die Erde als Schliefsungsbogen auftrat. Zwei ganz gleichartige Platinplatten, in möglichst grofsem Abstande von einander in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Glasgefäfs eingetaucht, geben keinen Strom, wenn man sie isolirt mit den Enden eines Galvanometerdrahts verbindet, auch dann nicht, wenn zwischen beiden an isolirter Handhabe eine Zinkplatte eingetaucht wird, gleichgültig, ob in die Mitte des Gefäfses, oder näher der einen oder anderen Platinplatte. Wird aber das Zink und zugleich die zwei Platinplatten in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt, und steht das Zink in der Nähe der einen Platinplatte, folglich möglichst weit entfernt von der andern, so weicht die Nadel aus, einen Strom anzeigend, der in der Richtung vom Zink zum entfernteren Platin geht. Als Ursache dieses Stromes nimmt de la Rive an, dafs durch die Ableitung der Platten zur Erde diese den äufseren Schliefsungsbogen zwischen Zink und Platin bildet, und so eine Wasserzersetzung und Wasserstoffablagerung am Platin vermittelt,

(1) Phil. Mag. [4] IX, 260; Arch. ph. nat. XXIX, 152; Dingl. pol. J. CXXXVI, 401. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 277. — (3) Arch. ph. nat. XXX, 185. 191; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 41; Cimento II, 364. 369.

und zwar vorzugsweise an dem, dem Zink zunächst stehenden Platin, weil nach dieser Seite der Leitungswiderstand am geringsten ist. Die auf solche Weise herbeigeführte ungleichartige Oberflächenbeschaffenheit der Platinplatten wirkte auf das Galvanometer. Galvanische Kette.

Becquerel d. ä. (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs an der Berührungsstelle von Wasser und Erde ein electrischer Ausscheidungsprocefs vor sich geht, wobei das Wasser positive, die Erde negative Electricität annimmt. Um dieses Verhalten darzuthun, umgab er zwei reine, gleichartige Platinstreifen mit nassem Kohlenpulver und tauchte von den so zubereiteten Streifen den einen in das Wasser eines Flusses, während der andere in das Erdreich des Ufers versenkt wurde. Drahtverbindungen von beiden Streifen führten zu einem empfindlichen Galvanometer.

Mehrere Physiker, wie Zantedeschi (2), Ciampi (3), Soret (4), Masson (5), Gaugain (6), Belli (7) haben die Frage behandelt, ob electrische Ströme von gleicher Stärke gleichzeitig, aber in entgegengesetztem Sinne durch denselben Leiter gehen können. Sie haben dieselbe in verschiedenem Sinne beantwortet, und insbesondere ist die Möglichkeit eines solchen Durchganges von Soret und Gaugain bezweifelt worden. Was die continuirlichen Ströme betreffe, bemerkt der letztere, so sei die Möglichkeit solcher Gegenströme gar nicht vorhanden, indem es längst ausgemacht sei, dafs zwei Ketten von gleicher Stärke, die man einander entgegenstelle, in keiner Weise eine Thätigkeit äufsern, z. B. keine Spur einer chemisch-electrischen Zersetzung bewirken können. Die Frage bleibe daher nur für dis- Entgegengesetzte Ströme.

(1) Compt. rend. XLI, 783; Instit. 1855, 377; Arch. ph. nat. XXX, 331. — (2) Compt. rend. XLI, 194 u. 324; Wien. Acad. Ber. XVI, 140 u. XVII, 257; Arch. ph. nat. XXVIII, 146, 321. — (3) Arch. ph. nat. XXVIII, 319. — (4) Arch. ph. nat. XXIX, 51. — (5) Compt. rend. XL, 914; Arch. ph. nat. XXIX, 149; vgl. Jahresber. f. 1853, 286. — (6) Compt. rend. XL, 858; Instit. 1855, 50; Arch. ph. nat. XXVIII, 227. — (7) Cimento II, 401; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXI, 341.

Entgegengesetzte Ströme.

continuirliche Ströme zu beantworten, indem Masson physiologische und Lichtwirkungen beobachtete, als er zwei Inductionsströme von gleicher Stärke einander entgegensetzte. Diese Erscheinungen erklärt dann Gaugain, gestützt auf eigene Beobachtungen, theils aus der mangelnden Gleichzeitigkeit der beiden einander entgegen gerichteten Inductionen, theils aus der unvollkommenen Isolirung, insbesondere der inneren Windungen der Inductionsrollen, und zeigt schliefslich, dafs auch discontinuirliche Erregungen einander vollständig aufhalten, sobald sie nur an Stärke gleich, gleichzeitig entgegengesetzte Richtungen haben.

Ueber die vorerwähnte Angabe von Masson hat sich Poggendorff (1) in folgender Weise geäufsert : »Dieser Physiker giebt an, dafs wenn zwei Inductionsapparate neben einander, aber im umgekehrten Sinne mit dem electrischen Ei verbunden werden, an jeder Kugel desselben gleichzeitig beide electrische Lichter auftreten, das blaue Glimmlicht und die positive Flamme. Er zieht daraus den wunderlichen Schlufs, dafs die verdünnte Luft die Eigenschaft besitze, gleichzeitig zwei electrische Ströme in entgegengesetzter Richtung leiten zu können. Ich habe ein anderes, viel natürlicheres Resultat erhalten, nämlich : dafs unter den genannten Umständen gar kein Licht erscheint. — Masson mag zu seinem Resultate dadurch gelangt sein, dafs er zwei vollständige Apparate gegen einander wirken liefs, und dafs, was wohl mehr als wahrscheinlich ist, die Hämmer beider nicht genau im isochronen und synchronen Tempo arbeiteten. Dann mufste das von ihm beobachtete Phänomen ganz natürlich zum Vorschein kommen. — Bei mir konnte ein solcher Vorgang nicht stattfinden, da die inducirenden Drähte beider Rollen hintereinander eine Leitung bildeten, die durch einen einzigen Hammer unterbrochen wurde«.

Von dem Gedanken geleitet, dafs electrische Ströme dem Wesen der Sache nach nichts anderes sein möchten,

(1) Pogg. Ann. XCIV, 331.

als Vibrationen, und dafs in diesem Falle entgegengesetzte Stromwellen, selbst bei gleicher Stärke, einander nicht würden aufhalten können, war Gintl (1) zu der Entdeckung des gleichzeitigen Hin- und Hertelegraphirens durch ein und denselben Draht gekommen. Aus diesem Grunde hauptsächlich hat diese Entdeckung in der ersten Zeit ihres Bekanntwerdens ein eben so allgemeines als grofses Interesse auch in wissenschaftlicher Beziehung erregt. Nachdem das Nähere des Vorganges bekannt geworden war, zeigte sich jedoch, dafs sich derselbe nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise ganz ungezwungen erklären läfst, ja dafs das gleichzeitige Telegraphiren nach entgegengesetzter Richtung und durch denselben Draht unter Umständen stattfinden kann, unter welchen selbst das scheinbare Entgegensetzen zweier Ströme ausgeschlossen bleibt. Die gleichzeitige Fortpflanzung zweier electrischer Ströme nach entgegengesetzten Richtungen durch denselben Draht wird gleichwohl noch fortwährend auch von Gintl vertheidigt, und selbst die erste Entdeckung dieses Satzes hat er geglaubt für sich in Anspruch nehmen zu müssen (2).

Entgegengesetzte Ströme.

Gaugain (3), in der Absicht, die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit der Luft von ihrer Dichtigkeit zu prüfen, liefs den Strom einer Ruhmkorff'schen Inductionsmaschine durch einen Luftraum gehen, dessen Spannung stufenweise vermindert wurde. Dabei fand er, dafs die durch ein Galvanometer angezeigte Stromstärke anfangs zunahm, bei einem gewissen, je nach den Umständen wechselnden Grade der Verdünnung ein Maximum erreichte, und in der am stärksten verdünnten Luft einen kleinsten Werth annahm. Da die dem Maximum der Stromstärke entsprechende Luftspannung, wie Gaugain selbst bemerkt, von zahlreichen Nebeneinflüssen abhängig war, so möchte

Leitungsfähigkeit der Luft.

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 400. — (2) Wien. Acad. Ber. XIV, 287. — (3) Compt. rend. XLI, 152; Instit. 1855, 262; Arch. ph. nat. XXX, 147.

der hinsichtlich seiner Natur ohnediefs schon so complicirte Inductionsstrom schwerlich das passendste Mittel gewesen sein, die electrische Leitfähigkeit der Luft zu studiren.

Electromotorische Kraft.

J. Regnauld hat seine Studien über das Mafs electromotorischer Kräfte, worüber wir das Nöthige bereits (1) bemerkt haben, jetzt vollständiger bekannt gemacht (2).

Bosscha (3) hat eine kleine Abänderung der von Poggendorff angegebenen Compensationsmethode zur Bestimmung electromotorischer Kräfte in Vorschlag gebracht. Nach dieser Methode (4) findet man bekanntlich die Kraft K'' einer beliebigen Kette, bezogen auf die Kraft K' einer gegebenen constanten Kette, mittelst der Gleichungen :

$$K'' = \frac{K' r}{r + r'} \text{ und } Q' = \frac{K'}{r + r'}$$

Der Bestimmung von K'' müssen also zwei Messungen, nämlich die der Stromstärke Q' und die des Leitungswiderstandes r vorhergehen. Diese Messungen können erspart werden, sobald das Verhältnifs $\frac{r}{r + r'}$ bekannt ist. Bosscha macht nun darauf aufmerksam, dafs dasselbe gefunden werden kann, wenn man dem Drahte r' eine beliebige Drahtlänge a' zufügt, dann aber auch verhältnifsmäfsig den Draht r, in welchem das Regulatorgewinde eingeschlossen ist, um eine Länge a vergröfsert, so dafs das Gleichgewicht der Ströme wieder hergestellt wird. Man hat dann

$$K'' = \frac{K' (r + a)}{r + r' + a + a'}, \text{ folglich } \frac{r}{r + r'} = \frac{a}{a + a'}.$$

Holtzmann (5) hat zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Untersuchung die Frage gewählt, ob durch den Vorgang einer chemischen Verbindung eine electromotorische Kraft erzeugt, folglich durch den in der ge-

(1) Jahresber. f. 1854, 255. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 453; Arch. ph. nat. XXX, 110. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 172. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 305. — (5) Pogg. Ann. XCII, 577.

schlossenen electrischen Kette vor sich gehenden chemischen Zersetzungsprocefs ein bestimmtes Mafs von Kraft verzehrt werde, das von der zur Ausgleichung des Leitungswiderstandes erforderlichen Kraft, sowie auch von der Polarisation zu unterscheiden sei. Für das Dasein eines solchen Widerstandes in der thätigen Kette schien ihm zu sprechen, dafs die electromotorische Kraft polarisirter Platten, nach der Compensationsmethode gemessen, stets etwas geringer gefunden wird, als nach der gewöhnlichen Ohm'schen Methode. Diesen Unterschied, welchen man bisher der Schnelligkeit beigemessen hat, womit polarisirte Platten einen Theil ihrer Kraft einbüfsen, sobald (wie diefs bei der Compensationsmethode ganz unvermeidlich ist) der polarisirende Strom unterbrochen oder auch nur geschwächt wird, glaubt nun Holtzmann als die zur Hervorbringung der electrochemischen Zersetzung nothwendige und zu diesem Zwecke ausschliefslich verwendete electromotorische Kraft betrachten zu müssen. Die Gründe, die Holtzmann für seine Ansicht geltend zu machen suchte, sind von Beetz (1) und Buff (2) widerlegt worden. Electromotorische Kraft.

Gaugain (3) hat sich mit Untersuchungen zur Bestimmung der electromotorischen Gegenkraft, welche der electrische Strom an den in einer Zersetzungsflüssigkeit eingetauchten Polplatten hervorbringt, beschäftigt, weil ihm die bisher zu diesem Zwecke angewendeten Methoden ungenügend erschienen. Polarisation.

D'Almeida, in der bereits erwähnten Arbeit (4), die erst im vorigen Jahre vollständig bekannt geworden ist (5), hatte sich die Aufgabe gestellt, den Einflufs zu bestimmen, welchen freie Säuren und freies Alkali auf die Electrolyse wässeriger Salzlösungen äufsern. Sein Versuchsverfahren bestand darin, doppelschenkelige Glasgefäfse, die nur durch eine enge, mittelst eines Hahnes verschliefsbare Oeffnung Electrolyse.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 194. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 37. — (3) Compt. rend. XLI, 1164; Instit. 1855, 451. — (4) Jahresber. f. 1854, 256. — (5) Arch. ph. nat. XXIX, 5.

Electrolyse. in Verbindung standen, mit abgemessenen Mengen der Zersetzungsflüssigkeit zu füllen, dann in das eine die positive, in das andere die negative Polplatte einer electrischen Kette einzutauchen. Nachdem der Zersetzungsprocefs eine genügende Zeit gedauert hatte, wurden die eingetretenen Veränderungen der Polplatten, sowie diejenigen der Beschaffenheit der Flüssigkeit untersucht. So fand er z. B. bei der Electrolyse einer neutralen salpeters. Silberlösung, dafs ein als positiver Pol eingetauchter Silberstreif nach 24 Stunden ununterbrochener Einwirkung des Stromes von seinem Gewichte genau eben so viel verloren, als der negative Pol gewonnen hatte. In der den positiven Pol umgebenden Flüssigkeit fand sich aber nur die Hälfte des von der Polplatte aufgelösten Silbers, die andere Hälfte war zum negativen Pol übergetreten. D'Almeida folgert hieraus, dafs der Strom ausschliefslich zur electrischen Zersetzung der Silberlösung war verwendet worden. Als bei einem folgenden Versuche der Silberlösung etwas freie Säure zugesetzt worden war, erfuhr zwar der negative Pol wieder eine eben so grofse Gewichtszunahme, als der positive Einbufse, in diesem Falle aber fand sich die ganze aufgelöste Silbermenge noch in der den positiven Pol umgebenden Flüssigkeit, während die Flüssigkeit des negativen Pols fast genau um so viel ärmer geworden war, als sich an diesem Pol abgesetzt hatte. Hieraus wurde geschlossen, dafs in der sauren Lösung nur die Säure zur Fortpflanzung der Electricität gedient habe, und dafs der Silberniederschlag am negativen Pole eine secundäre Wirkung des hier abgesetzten Wasserstoffs gewesen sei. Den Grund dieses Verhaltens erblickt d'Almeida in dem erfahrungsmäfsig sehr grofsen Uebergewichte des Leitungsvermögens der freien Säure; in der Art, dafs, wenn man annimmt, von jedem Electrolyte wäre ein seinem Leitungsvermögen proportionirter Theil electro-chemisch zerlegt worden, diese Wirkung doch nur einen sehr kleinen Bruchtheil des salpeters. Silbers hätte treffen können.

Aehnliche Resultate lieferten die neutralen schwefels. Salze des Silbers, Kupfers und Zinks, verglichen mit den sauren Salzlösungen derselben Metalle. Auch bei den alkalischen und Erdsalzen zeigte sich ein grofses Uebergewicht der freien Säure. War freies Alkali vorhanden, so theilte sich der Strom zwischen dieses und das neutrale Salz. Electrolyse.

Soret (1) hat seine Untersuchungen zur Prüfung des electrolytischen Gesetzes fortgesetzt. In einer früheren Abhandlung (2) zeigte er die Richtigkeit desselben für den Fall der gleichzeitigen Electrolyse verschiedenartiger Kupferlösungen. In dieser neuen Arbeit hat er sich mit der Frage beschäftigt, ob der electrische Strom, wenn er gleichzeitig mehrere Zersetzungszellen durchdringt, deren Flüssigkeiten verschiedenartige electropositive Bestandtheile enthalten, dennoch chemisch proportionale Gewichtsmengen von denselben abscheidet. Die Versuche erstreckten sich auf Wasser, auf Kupfer- und Silberlösungen. Die Gewichtsmengen des electrisch abgeschiedenen Kupfers und Silbers wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt, der Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd wieder in Wasser zurückverwandelt, das dann in Röhren, gefüllt mit durch concentrirte Schwefelsäure getränktem Bimsstein, gesammelt und ebenfalls durch Wägen bestimmt wurde. Bezüglich der Einrichtung des von ihm angewendeten Apparates, der, um Wasserstoffverluste möglichst vermeiden zu können, eine sehr complicirte Gestalt erhalten mufste, verweisen wir auf die von einer Zeichnung begleitete Abhandlung. Die gewonnenen Resultate stimmten sehr gut mit der Theorie. Wurde die Wasserstoffmenge nach dem Kupferniederschlage berechnet, so betrug der gröfste Unterschied nicht mehr als $^1/_{261}$ der ganzen absorbirten Wassermenge. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigte sich zwischen

(1) Compt. rend. XLI, 220; Instit. 1855, 280; Phil. Mag. [4] X, 210; vollständig in Arch. ph. nat. XXIX, 265. — (2) Jahresber. f. 1854, 256.

Electrolyse. den Kupfer- und Silberniederschlägen. Soret folgerte daher, dafs die Gewichte von Kupfer, Wasserstoff und Silber, welche durch ein und denselben Strom ausgeschieden werden, sich verhalten wie die chemischen Aequivalente dieser Stoffe, und dafs das Faraday'sche Gesetz innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler richtig ist.

Die Stromstärken, mit welchen Soret experimentirte, sind nicht angegeben worden; indessen geht aus seinem Verfahren, so wie aus dem Detail seiner Versuche deutlich hervor, dafs er ziemlich starke Ströme angewendet haben mufs. Seine Resultate bilden daher eine Ergänzung zu den früher von Buff (1) gewonnenen, durch welche die Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes für dieselben Körper, aber nur für sehr schwache Ströme, für welche freilich die Beantwortung der Aufgabe vorzugsweise von Wichtigkeit war, dargethan worden ist. Da von mehreren Physikern hinsichtlich der strengen Geltung dieses Gesetzes gleichwohl noch Bedenken erhoben wurde, und man gefunden zu haben glaubte, dafs insbesondere das Wasser einen, wenn auch kleinen Theil der Electricität physikalisch zu leiten vermöge, so entschlofs sich Buff (2), die Wasserzersetzung auf's Neue zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen. Als Zersetzungsstellen benutzte er Wollaston'sche Spitzen, die in engen graduirten Röhren bis nahe zu der Gegend, die bestimmt war, das entwickelte Gas zu messen, heraufgeschoben wurden. Diese Röhren waren mit luftfreier Flüssigkeit gefüllt, worin man einen Strom sehr feiner Wasserstoffbläschen so lange sich entbinden liefs, als etwas davon aufgelöst wurde. Durch diese Vorsichtsmafsregel gelang es, den Wasserstoffverlust in Folge der Diffusion durch das Wasser fast ganz auszuschliefsen. Nur der Wasserstoff wurde gemessen. Das Ablesen geschah theils mit Hülfe eines hinter dem senkrecht gerichteten Mefsrohr

(1) Jahresber. f. 1853, 279. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 1; Arch. ph. nat. XXIX, 118.

ebenfalls senkrecht aufgestellten Spiegels, theils mit einem Cathetometer aus 3 bis 4 Fufs Entfernung. Die Zersetzung des Wassers, der verdünnten Schwefelsäure und einer Auflösung von Glaubersalz blieben sichtbar bei der Einwirkung electrischer Ströme, welche, vorausgesetzt dafs sie ganz für die Electrolyse verwendet worden waren, stündlich doch nicht mehr als etwa den vierten Theil eines Cubikmillimeters Wasserstoff zu liefern vermögen. Diese Schätzung stützte sich auf die Anzeigen einer Tangentenboussole mit langem Multiplicatordraht und auf die bekannten, mit der magnetischen Kraft des Stroms auf's Sorgfältigste verglichenen Ergebnisse der Electrolyse des salpeters. Silbers. Die Proportionalität der Zersetzung mit der Stromstärke (diese auf ihr Aequivalent in metallischem Silber zurückgeführt) bewährte sich für die genannten drei Flüssigkeiten bis zur Grenze solcher Ströme, durch welche stündlich ungefähr $^1/_{80}$ Cubikcentimeter Wasserstoffgas aus dem Wasser geschieden wurde. Kleinere Unterschiede liefsen sich in den Mefsröhren nicht mehr sicher bestimmen. Mittelst engerer Mefsröhren gelang es aber später (1), eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, selbst bis zur Grenze von Strömen, welche stündlich nur ein Cubikmillimeter liefern können, darzuthun. Um einen richtigen Begriff von der geringen Stärke solcher Ströme zu erhalten, mufs man erwägen, dafs dieselben, um auch nur ein einziges Milligramm Wasserstoff liefern zu können, 1116 Stunden in ununterbrochener Circulation bleiben müfsten. Electrolyse.

Buff hat dann weiter gezeigt, dafs auch der Strom der Maschinenelectricität mit derselben Sicherheit und mit ganz gleichem Erfolge, wie ein galvanischer Strom, zur electrischen Zersetzung verwendbar ist. Wenn nämlich die beiden Conductoren der Electrisirmaschine durch eine Reihe guter Leiter in ununterbrochene Verbindung gesetzt werden, so wird der Uebergang beider Electricitäten zu

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 257; Arch. ph. nat. XXXI, 198.

Electrolyse. einander so vollständig vermittelt, dafs eine besonders sorgfältige Isolirung des Galvanometers ganz überflüssig ist, denn selbst durch Annäherung der Hand an den einen oder andern der Conductoren, ja durch Berührung derselben entsteht keine wahrnehmbare Verminderung des Einflusses auf die Galvanometernadel. Auch eine sehr kurze Luftschicht zwischen Conductor und Ableitung, oder die Trennung beider durch eine Papierfläche vermindert nur wenig die Circulation des Stroms. Die noch immer sehr verbreitete und erst kürzlich wieder von Poggendorff (1) ausgesprochene Meinung, dafs es besondere Schwierigkeiten mache, die Ablenkung einer Magnetnadel durch Reibungselectricität zu bewerkstelligen, ist nur ein Vorurtheil. — Läfst man die Maschinenelectricität in der vorher beschriebenen Weise durch Wasser oder durch verdünnte Schwefelsäure gehen, entwickeln sich die Gase an Wollaston'schen Spitzen, und werden sie getrennt aufgefangen, so zeigt sich, dafs die eine Spitze nur Sauerstoff, die andere nur Wasserstoff liefert. Läfst man den Strom zwei Flüssigkeiten durchdringen, so werden aus beiden gleiche Wasserstoffmengen abgeschieden. Ein ähnliches Resultat scheint später auch Andrews (2) erhalten zu haben; ausführlichere Mittheilungen fehlen darüber.

Es ist sehr bemerkenswerth, dafs wenn man eine feine, mit dem einen oder andern Conductor leitend verbundene Spitze gegen die Oberfläche der Zersetzungsflüssigkeit richtet, und nur eine mit dem andern Conductor verbundene Wollaston'sche Spitze eintaucht, nur an dieser letzteren eine sichtbare Gasentwickelung vor sich geht. Dieselbe Beobachtung machte Poggendorff mittelst einer Volta-Inductionsmaschine (3). Wird das entwickelte Gas aufgefangen, so verhält es sich als reiner Sauerstoff oder als reiner Wasserstoff, je nachdem die Wollaston'sche Spitze

(1) Pogg. Ann. XCIV, 310. — (2) Instit. 1855, 423; Arch. ph. nat. XXX, 336. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 312.

mit dem positiven oder negativen Conductor zusammenhing. Electrolyse. Dafs hierbei das andere Gas an der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeschieden wurde, liefs sich unzweifelhaft dadurch nachweisen, dafs man die gegen die Flüssigkeit gerichtete Entladungsspitze am oberen Ende eines Mefsrohrs einschmolz, so dafs das untere Ende der Spitze noch in einigem Abstande von dem Spiegel der Flüssigkeit blieb, womit das Rohr nur theilweise angefüllt war. So konnte das an der flüssigen Oberfläche abgesetzte Gas nicht nur gesammelt, sondern auch gemessen und bezüglich seiner Beschaffenheit geprüft werden. Es war Wasserstoff, wenn sich an der eingetauchten Wollaston'schen Spitze Sauerstoff entwickelte, oder umgekehrt Sauerstoff, wenn im Innern der Flüssigkeit Wasserstoff erschien. Die Entbindung eines Stroms sehr feiner Sauerstoffblasen von der eingetauchten Platinspitze wird selbst bei gänzlicher Unterbrechung des leitenden Zusammenhangs des negativen Conductors mit dem Wasser sogleich bemerkbar, wenn man nur die Fläche der Hand oder irgend einen andern Leiter über das Wasser hält, und zwar in einem solchen Abstande, dafs ein Ueberschlagen von Funken nicht eintreten kann. Offenbar mufs in diesem Falle die schwach electrisirte Luft die Rolle der negativen Electrode übernehmen und an allen Puncten der Wasseroberfläche die Ausscheidung von Wasserstoff bewirken; denn es ist einleuchtend, dafs die mit Electricität behafteten Lufttheilchen nach allen Richtungen, welche ihnen offen stehen, den Zutritt zu dem Wasser suchen werden. Also selbst die so überaus kleinen Electricitätsmengen, für welche einzelne Lufttheile die Träger bilden, wenn sie genöthigt werden, ihren Weg durch das Wasser zu nehmen, wirken electrolytisch auf diese Flüssigkeit.

Die bekannte Wollaston'sche oder electrothermische Wasserzersetzung findet nur dann statt, wenn die Electricität mit starker Spannung aus der Spitze in die Flüssigkeit übertritt. Die Quantität der Zersetzung ist in diesem

Electrolyse. Falle weit gröfser und hauptsächlich von der Stärke der Spannung abhängig. Indessen auch diese Zersetzung ist, wenn nicht geradezu Funken von Spitze zu Spitze überschlagen, von einer electrolytischen Zersetzung begleitet, wie Buff durch die Analyse der Zersetzungsproducte nachgewiesen hat.

Physikalische Leitung in Flüssigkeiten. Es ergiebt sich aus den vorstehenden Thatsachen, dafs derjenige Bruchtheil eines electrischen Stroms, welcher möglicher Weise durch das Wasser, ohne dasselbe zu zersetzen, geleitet werden kann, weit innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, die auch bei den feinsten Gewichts- und Raumesmessungen nicht vermieden werden können, ja dafs er selbst weniger beträgt, als die so geringe Electricitätsmenge, womit ein isolirter Leiter von dem Umfange des kleinsten Lufttheilchens mit wahrnehmbarer Spannung beladen werden kann.

Faraday (1) hat mehrere Gründe hervorgehoben, die gleichwohl die Annahme einer physikalischen Leitung zu begünstigen scheinen. Unter andern führt er an, dafs solche Körper, wie Wasser, salpeters. Kali, schwefels. Natron, Chlorblei und zahllose andere, die zu den Electrolyten gehören, im flüssigen Zustande electrolysirbar sind, im festen Zustande aber der Zersetzung widerstehen. Gleichwohl leiten sie gespannte Electricität, und folglich auch Electricität von noch so geringer Spannung, wenn auch in sehr geringer Menge. Ist nun z. B. das Eis ein solcher Leiter ohne Zersetzung, so vermöge er nur mit Vorbehalt der Behauptung zuzustimmen, dafs das Wasser unmöglich auf ähnliche Weise leiten könne. Bei der electrostatischen Vertheilung verhalte sich das Wasser wie ein Metall; man könne eine Art Verdichtungsapparat bilden, indem man die Metallbelegungen einer Leidener Flasche durch eine leitende Flüssigkeit ersetze. In einer isolirten Wassermasse vermöge man beide Electricitäten durch In-

(1) Phil. Mag. [4] X, 98; Arch. ph. nat. XXX, 158.

fluenz zu trennen, die eine werde angezogen, die andere abgestofsen, ohne dafs Zersetzung vor sich gehe; endlich werde während eines Gewitters durch den Regen eine Menge Electricität herabgeführt, getragen von Wassertropfen.

Physikalische Leitung in Flüssigkeiten.

Auch A. Masson (1) ist im Verfolge seiner Studien über electrische Photometrie zu der Frage geführt worden, ob zusammengesetzte Flüssigkeiten ein eigenthümliches, dem der Metalle ähnliches Leitungsvermögen besitzen, und hat dieselbe bejahend beantwortet. Zur Begründung dieser Ansicht verweist er zunächst auf eine Reihe schon bekannter Vorgänge, bei welchen electrische Ströme ohne direct nachweisbare Zersetzung auftreten; er gesteht jedoch ein, dafs in allen diesen Fällen die Polarisation der Electroden bemerkt wird, und dafs an diesem Umstande die scharfe Beweisführung zu Gunsten einer eigenthümlichen Leitfähigkeit scheitert. Indessen scheint es ihm (wir wissen nicht durch welche Erfahrungen) erwiesen, dafs dem eigenthümlichen Zustand der Polarisation, welchen die Pole electrischer Ketten unter dem Einflufs des Stroms annehmen und der auch nach Unterbrechung des Stroms noch fortdauert, wenn auch allerdings gewöhnlich, doch nicht gerade nothwendig eine electrische Zersetzung vorausgegangen sein müsse. Als wichtige Stütze seiner Ansicht betrachtet er dann die von Arago beobachtete Thatsache, dafs gut leitende Flüssigkeiten die Oscillationen einer nahe über ihrem Spiegel aufgehängten Magnetnadel in ähnlicher Weise aufhalten, wie diefs unter dem Einflusse von Metallplatten geschieht, woraus hervorgehe, dafs geschlossene Ströme in der Masse einer Flüssigkeit circuliren können. Er hält für wahrscheinlich, dafs in ähnlicher Weise auch der von Faraday in einer flüssigen Spirale nachgewiesene Inductionsstrom, wenn in einem in sich selbst zurückkehrenden

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 412; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIX, 149.

Physikalische Leitung in Flüssigkeiten.

Bogen erzeugt, durch seine secundäre Einwirkung auf einen Kupferdraht würde erkannt werden können. In diesem Falle aber, sagt er, würde es schwer sein, anzunehmen, dafs in der geschlossenen flüssigen Spirale eine chemische Zersetzung vor sich gehe. Unmotivirt scheint uns indessen nicht die Annahme eines solchen Vorgangs fortschreitender Zersetzung, sondern der experimentelle Nachweis dafür, eben weil dem electrolytischen Gesetze entsprechend die Zersetzung in allen Querschnitten des geschlossenen flüssigen Bogens gleich sein müfste. — Noch führt Masson an, dafs er den Strom einer Inductionsmaschine durch absoluten Alkohol zwischen Platindrähten von ungefähr $^1/_2{}^{mm}$ Dicke geleitet habe, dafs dabei kein Funkenübergang stattgefunden habe, und dafs die Flüssigkeit bis zum vollständigen Sieden erhitzt worden sei, ohne dafs gleichwohl auch nur eine Spur von Zersetzung eintrat.

Electrothermische Zersetzungen.

Magrini (1) hat mit Hülfe des Lichtbogens einer Bunsen'schen Säule von 64 Paaren, die er durch Trennung der Kohlenspitzen im Innern von Terpentinöl bildete, eine rasche Zersetzung (natürlich durch Erhitzung) dieser Flüssigkeit bewirkt.

A. Masson (2) hat seine Untersuchungen über die durch den Funken der Inductionsmaschine bewirkten Zersetzungen des Wassers, Alkohols, Aethers, Schwefelkohlenstoffs und Terpentinöls (3) nunmehr vollständig bekannt gemacht, ohne zu dem über diesen Gegenstand bereits Bekannten, theilweise von ihm selbst früher schon Mitgetheilten, wesentlich Neues zuzufügen. Alle diese Zersetzungen sind leicht mit Wollaston'schen Spitzen zu bewerkstelligen. Bei der Wasserzersetzung fand Masson einen Ueberschufs von Wasserstoff immer am negativen Pole, einen Ueberschufs von Sauerstoff am positiven. Auch bemerkte er die reichlichste Zersetzung am negativen Pole. Er vergleicht diese Zer-

(1) Cimento I, 193; Arch. ph. nat. XXX, 71. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLV, 439. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 284.

setzungen mit der Wollaston'schen Wasserzersetzung, und theilt die auch schon von Andern ausgesprochene Ansicht, dafs beide Arten von Erscheinungen als Wirkungen der durch den Funken im Augenblick seines Eindringens in die Flüssigkeit erzeugten Erwärmung zu betrachten seien, einer Erwärmung, welche von einer Temperaturerhöhung der Platinspitzen selbst ganz unabhängig statt finden könne. Electrothermische Zersetzungen.

Dufour (1) hat den zwischen Spitzen übergehenden Funkenstrom der Reibungselectrisirmaschine unter dem Mikroscope betrachtet, und eine sehr ausführliche Beschreibung der Erscheinungen mitgetheilt, welche sich je nach der Beschaffenheit des Stoffs, woraus die Spitzen gebildet waren, ihrem Abstande und ihrer Temperatur darboten. Neue Thatsachen sind in seiner übrigens lesenswerthen Abhandlung nicht enthalten. Electrisches Licht.

Bei Betrachtung des Funkens der Ruhmkorff'schen Inductionsmaschine im Dunkeln hat du Moncel (2) die Beobachtung gemacht, dafs derselbe von einer grünlichgelben Lichthülle umgeben ist, deren Dicke und Gestalt nach der Stärke des Stromes und der Natur der Poldrähte nicht gleich bleibt, die aber bei geringer Länge der Funken fast immer eine eiförmige Gestalt besitzt. Sie scheint hauptsächlich dem negativen Pole anzugehören und ist nach Seite dieses Pols hin roth gefärbt. Besonders intensiv ist sie und einer Flamme ähnlich, wenn man die Poldrähte mit ätherischem Oel benetzt; auch ist dann die Verknüpfung derselben mit dem negativen Pol sehr deutlich. Die Lage der grüngelben Atmosphäre kann durch einen etwas starken Luftstrom verändert werden; die eigentlichen Funken scheinen davon nicht ergriffen zu werden.

Auch das Leuchten des Inductionsfunkens im partiellen Vacuum, so wie die hierbei auftretende ungleiche Beschaffen-

(1) Arch. ph. nat. XXVIII, 147. — (2) Compt. rend. XL, 818; Instit. 1855, 42. 69; Pogg. Ann. XCV, 175.

Electrisches Licht.

heit des Lichtes an beiden Polen hat du Moncel (1) beobachtet.

Stellt man die Poldrähte der Inductionsmaschine senkrecht neben einander und nähert ihnen von unten eine leitende Flüssigkeit, wobei man es dann ganz in der Gewalt hat, die Funken entweder aus beiden Drähten zugleich auf die Flüssigkeit schlagen zu lassen, oder nur aus einem, während der andere eintaucht, so zeigen sich nach Poggendorff's (2) Beobachtungen die folgenden Erscheinungen: Der positive Pol zeigt unmittelbar an der Drahtspitze ein gelbes oder rothgelbes Licht, während er darunter auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine blaue Scheibe bildet; — umgekehrt ist der Funkenstrom des negativen Pols in der Umgebung der Spitze blau, während auf der Flüssigkeit ein gelblicher Schimmer ruht. — Bringt man die Flüssigkeit näher an die Drähte, etwa bis auf eine Viertellinie, so reducirt sich das Phänomen auf einen blauen Funken am negativen Pole, und einen gelben am positiven. Am Ausgezeichnetsten tritt die beschriebene Lichtentfaltung über concentrirter Schwefelsäure auf, zumal wenn man sie in einer mäfsig (etwa bis zu 8 Zoll Quecksilberdruck) verdünnten Luft hervorruft.

Um das Verhalten des Funkens bequem unter der Glocke einer Luftpumpe beobachten zu können, hat Poggendorff folgende sehr empfehlenswerthe Anordnung getroffen. Auf die Messingscheibe eines Extratellers der Pumpe wurde eine Glasscheibe gekittet, und in beiden diametrale Löcher angebracht, durchsetzt von dicken, isolirt eingekitteten Kupferstiften, deren Abstand von einander 6 Zoll betrug. Unterhalb und oberhalb ragten sie hervor, um in mit Klemmschrauben verbundenen Löchern an ihren Enden die nöthigen Verbindungsdrähte aufzunehmen. Auf diese Weise liefsen sich Apparate der mannichfaltigsten Einrichtung mit aller Bequemlichkeit aufbauen, und es bedurfte

(1) Compt. rend. XL, 844; Instit. 1855, 121. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 311.

dann nur, eine Glasglocke darüber zu stülpen, um das Ganze in's Vacuum versetzen zu können. Electrisches Licht.

Wenn man den Inductionsstrom im Innern eines möglichst gut gebildeten Vacuums (z. B. im electrischen Ei) zwischen Kugeln übergehen läfst, so treten bekanntlich ähnliche Erscheinungen auf, wie man sie unter ähnlichen Umständen beim Uebergange des Funkenstromes der Reibungselectricität beobachtet. Der negative Pol umhüllt sich mit einem violetten Glimmlichte, während am positiven Pole eine feuerrothe Flamme haftet und sich gegen die negative Kugel hin erstreckt. Beide Lichter sind geschichtet, oder sie bestehen aus einer Reihe heller Schichten, die durch dunkele Räume von einander getrennt sind (1). Tritt die Erscheinung in einem von Dämpfen freien verdünnten Luftraume auf, so kann durch gegenseitige Annäherung der Pole das rothe positive Licht ausgelöscht werden, während zugleich das violette des negativen Pols sich verstärkt. — Gaugain (2), der sich im verflossenen Jahre mit dem Studium dieser Lichterscheinungen beschäftigt hat, hebt mehrere characteristische Verschiedenheiten hervor, mit welchen das Phänomen der Schichtung des electrischen Lichtes in verschiedenen verdünnten Gasräumen auftritt. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf dampffreie Luft, auf Terpentinöldampf und auf ein Gemenge von beiden in veränderlichen Verhältnissen. Das Licht wurde in einem gewöhnlichen electrischen Ei entwickelt. Der Gasdruck im Innern desselben betrug 2 bis 3 Millimeter. In einem verdünnten Raume, durch concentrirte Schwefelsäure dampffrei gemacht, fand er die negative Kugel sammt dem sie tragenden Stiele von einer leuchtenden Aureole umhüllt, die aus mehreren blauen aber verschieden nüancirten Schichten zu bestehen schien; die positive Kugel und ihr Stiel waren von einem hellen,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 273; auch Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. IV, 507. — (2) Compt. rend. XL, 1086; Instit. 1855, 150; Pogg. Ann. XCV, 489.

Electrisches Licht. rosenfarbigen, sehr dünnen und flockig aussehenden Lichte umgeben; zwischen beiden Kugeln bemerkte man eine zusammenhängende diffuse rothe Lichtwolke, von der Gestalt einer Kerzenflamme, die Basis auf die positive Kugel gestützt, ihre Spitze gegen die negative gewandt, aber von ihr durch einen dunkelen Raum getrennt. War das Ei mit Terpentinöldämpfen ohne Luft erfüllt, so blieb die Lichthülle auf der positiven Kugel aus, die negative Aureole bot aber ungefähr dieselben Kennzeichen wie in der Luft dar, nur bei etwas bleicherem Farbenton. Zwischen beiden Kugeln zeigte sich eine sehr ausgedehnte Lichtgarbe, von der negativen Aureole durch einen grofsen dunkeln Raum getrennt; sie bestand aus sehr feinen und sehr dicht liegenden Schichten von weifser Farbe, mit einem Stich in's Gelbe, die mehrere Stunden anhalten konnten. Befand sich in dem verdünnten Raume ein grofser Ueberschufs von Luft mit wenig Terpentinöldampf, so bot die blaue Aureole des negativen Pols und die rosenfarbene des positiven denselben Anblick dar wie in dampffreier Luft, allein die Lichtgarbe zwischen beiden bestand jetzt aus fünf oder sechs unregelmäfsig gestalteten und lebhaft rothen Schichten, deren Dasein jedoch nur ein sehr vorübergehendes war, indem sie nach einigen Minuten durch jenes wolkige, diffuse Licht ersetzt wurden, das die dampffreie Luft characterisirt. Neue Beimengung von Oeldampf bewirkte auch die anfängliche Erscheinung wieder, um eben so nach kurzer Zeit wieder zu verschwinden. War Terpentinöldampf in grofsem Ueberschufs vorhanden, so waren die Lichterscheinungen ungefähr dieselben, wie im reinen Oeldampf, nur zeigten die Schichten anfangs eine rothe Farbe, die aber nach und nach in die weifsgelbliche überging. Gaugain schliefst aus diesem Verhalten, dafs die rothen Schichten von einer Verbrennung des Oeldampfes herrührten. Aber auch die weifsen Schichten, gleich den rothen, sind materiell, denn sie gaben dem Saugen der Luftpumpe oder dem Impulse eines Luftstromes nach.

Morren (1) glaubt gefunden zu haben, dafs das schwer zu bearbeitende Antimon der thermoelectrischen Kette durch Weifsblech mit Vortheil ersetzt werden könne. Letzteres soll in schmalen, an dem einen Ende durch Hämmern gehärteten Streifen mit den Wismuthstäbchen in der bekannten Anordnung verbunden werden. Durch das Härten der Weifsblechstreifen am einen Ende werde die Empfindlichkeit dieser Kette in dem Grade gesteigert, dafs sie derjenigen der Wismuth-Antimon-Kette nicht nachstehe. Thermoelectricität.

Bekanntlich hat Svanberg (2) die nachher von Franz (3) bestätigte Beobachtung gemacht, dafs das Wismuth ein sehr ungleiches thermoelectrisches Verhalten zeigt, je nachdem die aus der krystallinischen Masse gebildeten Stäbe parallel mit der Hauptspaltungsfläche, oder senkrecht gegen dieselbe geschnitten sind. Diese Beobachtung ist neuerdings auch von Matteucci bestätigt worden. Derselbe Gelehrte hat gefunden, dafs das Wismuth, wenn seine Hauptspaltungsfläche mit der Bahn eines electrischen Stromes parallel geht, die Electricität merklich besser leitet, als bei der senkrechten Stellung gegen die Stromesrichtung (4).

Wahrnehmungen über das thermoelectrische Verhalten verschiedener Metalle, wenn dieselben durch Vermittelung eines anderen Metalls, insbesondere des Wismuths, zusammengelöthet sind, hat R. Adie (5) mitgetheilt. Er findet, dafs sowohl bei Stäbchen von einem und demselben, wie von verschiedenen Metallen, die Richtung des Stroms häufig nur davon abhängig ist, ob die Erwärmung rechts oder links von der Löthstelle geschieht.

Knochenhauer (6) hat seine Untersuchungen über die inducirte Ladung der Nebenbatterie fortgesetzt (7). Induction durch gespannte Electricität.

(1) Compt. rend. XLI, 724; Instit. 1855, 386; Arch. ph. nat. XXX, 334. — (2) Jahresber. f. 1850, 245. — (3) Jahresber. f. 1851, 288. — (4) In den S. 54 f. angeführten Abhandlungen. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VII, 309; VIII, 33. 36. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 113. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1853, 294.

Induction durch gespannte Electricität.

Tyndall (1) hat die bekannten Versuche, durch den Entladungsstrom der Flaschenbatterie Inductionsströme zu erzeugen, wiederholt (2). Den tertiären Strom hat er durch ein Verfahren nachgewiesen, welches besonders dann empfehlenswerth ist, wenn es sich darum handelt, die Erscheinung einem gröfseren Zuhörerkreis zu zeigen, dadurch nämlich, dafs er Schiefsbaumwolle damit entzündete.

Volta-Induction.

Durch die Induction werden in einem Drahtgewinde nach einander bekanntlich zwei Ströme von entgegengesetzter Richtung erregt, die, obwohl genau gleich an Gröfse, sich doch bezüglich ihrer statischen Intensität und Entwickelungszeit sehr unterscheiden. Dieser Unterschied, wenn schon längst bekannt, ist doch in seiner ganzen auffallenden Gröfse erst seit kurzer Zeit erkannt worden, seitdem man gelernt hat, die Windungen einer Inductionsspirale in vollständigerer Weise zu isoliren. Denn während es hierdurch gelungen ist, die electrische Spannung des in seiner Bewegung aufgehaltenen Oeffnungsstromes bis zu 12 Linien und mehr Schlagweite zu erhöhen, wird die Circulation des Schliefsungsstromes durch die allerdünnste Luftschicht vollständig unterbrochen. Es ist auf diese Weise das einfachste Mittel gegeben, beide Ströme zu trennen, und ausschliefslich nur den Oeffnungsstrom zur Circulation zu bringen. Läfst man die beiden Enden des Drahts in Metallplättchen endigen, so genügt nach Poggendorff's Erfahrungen ein Stück trockenes Fliefspapier, zwischen beide gelegt, um den Zweck der Absonderung der einen Electricitätshälfte zu erfüllen, und um einen Strom von constanter Richtung zu gewinnen, ähnlich dem eines galvanischen Stromes, der durch eine sehr grofse electromotorische Kraft in Bewegung gesetzt ist. Was den Grund der so ungleichen statischen Intensität beider Inductionsströme betrifft, so liegt derselbe, wie Poggendorff (3) bemerkt, einfach darin, dafs eben durch das Schliefsen der inducirenden Kette

(1) Phil. Mag. [4] X, 226; Instit. 1856, 27; Arch. ph. nat. XXXI, 247. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 277. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 318.

ein geschlossener leitender Kreis gebildet wird, der, wie alle metallischen Continua, welche die Inductionsrolle innerhalb oder aufserhalb umgeben, die Entwickelung oder den Verlauf des darin inducirten Stromes verzögert. Volta-Induction.

Inductions-Electrisir-maschine. Die Volta-Inductionsmaschine hat im verflossenen Jahre durch die Bemühungen mehrerer Physiker, wie Poggendorff (1), Sinsteden (2), Grove (3), wesentliche Verbesserungen erfahren. Zum Zwecke einer besseren Isolirung des Inductionsdrahtes empfiehlt Poggendorff, den mit Seide stark bewickelten, in der Regel nicht unter ½ Millimeter dicken Draht nicht zu firnissen, sondern statt dessen einen leicht schmelzbaren Isolator anzuwenden (Wallrath, Stearinsäure, ein Gemische von Wachs und Oel), und denselben stark und über seinen Schmelzpunct hinaus erhitzt aufzutragen, damit er auf den kalten Lagen der Drahtwindungen nicht sogleich erstarre, sondern deren Seideüberzug wohl durchdringe und vollständig tränke. Um ferner nach aufsen hin eine gute Isolation herzustellen, hielt er es für gerathen, den Draht auf einen Glascylinder zu wickeln, die Seitenfassungen dieses Cylinders von Guttapercha zu nehmen, zumal sich in derselben die Ansatzstifte des Drahts sehr wohl befestigen lassen, dann die ganze Rolle mit einem Wachsüberzug zu versehen, und endlich, nachdem auch dieser gefirnifst worden, zwei starke Ringe von Guttapercha herumzulegen, mittelst welcher das Ganze auf einem Holzgestelle ruhen könne.

Diese Anordnungen, obschon sie mehr zu leisten schienen, als die früher angewendeten Isolirungsmittel, genügten gleichwohl nicht, um eine Inductionsrolle gegen die Zerstörungen zu schützen, welche durch das Ueberspringen

(1) Pogg. Ann. XCIV, 289; XCV, 156; Phil. Mag. [4] X, 1. 119. 208; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 12. 208; Arch. ph. nat. XXX, 67; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 375. 383. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 353. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 1; Instit. 1855, 147; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVIII, 142; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 379.

Inductions-Electrisirmaschine.

der Funken im Innern entstehen. Dadurch könne leicht der Uebelstand eintreten, daſs die anfänglichen Spannungserscheinungen eines Inductionsapparates nach kurzer Zeit des Gebrauchs sehr bedeutend abnehmen. (Referent, der dieselbe unangenehme Erfahrung hatte machen müssen, bemerkte, daſs die anfängliche Kraft einer durch Stearin isolirten Inductionsrolle sich wieder herstellte, nachdem durch dieselbe der Strom von 20 Kohlen-Zinkelementen während mehrerer Stunden geleitet worden war und die dadurch erwärmte Rolle sich wieder abgekühlt hatte.)

Den Inductionsdraht pflegt man so zu wickeln, daſs die Drahtwindungen Lagen bilden, die sich hin und her ohne Unterbrechung über die ganze Länge der Rolle erstrecken, gewöhnlich in gerader Anzahl, so daſs Anfang und Ende des Drahts an einem und demselben Ende der Rolle liegen. Durch die Induction werden alle Windungen, vielleicht mit Ausnahme der den Rändern der Rolle zunächst liegenden, in ziemlich gleichem Grade electrisch erregt, die Spannung von der Mitte aus nach den Enden des ungeschlossenen Drahtes muſs daher in entgegengesetztem Sinne wachsen. Indem bei der erwähnten Umwicklungsart Drahtpuncte, die in groſser electrischer Differenz stehen, einander sehr nahe kommen, müsse, so schlieſst Poggendorff, das Ueberspringen von Funken zwischen solchen Puncten sehr befördert werden. Er hält es daher für nützlich, die Rolle ihrer Länge nach in mehrere Abtheilungen zu zerfällen, und nun eine nach der anderen in der früher für die ganze Rolle angewandten Weise mit Draht zu bewickeln, doch mit dem Unterschied, eine ungerade Anzahl von Lagen zu nehmen, um somit den Draht regelmäſsig von einer Abtheilung zur andern fortführen, und schlieſslich seine Enden an den entgegengesetzten Enden der Rolle auslaufen lassen zu können.

Wohl mit gröſserem Rechte war Sinsteden für eine bessere Isolirung der Drahtlagen von einander bedacht, indem er zwischen je zwei aufeinander folgende Lagen ein

Blatt Wachspapier brachte, so dafs die Rolle nicht der Länge, sondern der Dicke nach in eine Anzahl wohl isolirter Abtheilungen getheilt wurde. Zwei und dreifsig solcher Papierdicken sollen zusammen noch nicht eine Linie auftragen. Zu demselben Zwecke haben andere mit gutem Erfolge ausgesuchtes Guttapercha-Papier benutzt. Das innere Stanniolblatt scheint Sinsteden bei seinem neuen Apparate weggelassen zu haben, und hat dafür das innere Ende des Inductionsdrahts an das Ende der Magnetisirungsspirale gelöthet. Das äufsere Stanniolblatt dagegen ist bedeutend vergröfsert und zugleich mit einem Streifen doppelten Wachspapiers in gleicher Richtung, wie der Draht, auf die Rolle fest aufgewickelt. Das Drahtende selbst steht jetzt, so wie wir diefs schon früher (1) angerathen haben, mit dem äufseren Stanniolblatte in leitender Verbindung.

Inductions-Electrisirmaschine.

Durch die Induction wird in einer jeden Windung der Rolle eine electromotorische Thätigkeit von gewisser Stärke angeregt, oder was dasselbe bedeutet: es tritt eine Vertheilung des natürlichen Fluidums nach entgegengesetzten Richtungen ein, und dieser entsprechend eine gewisse Gröfse electrischer Spannung. Diese Spannung oder electrische Triebkraft ist, so lange sich die Windungen von der Quelle der Induction nur in mäfsigen Abständen befinden, in allen so ziemlich von gleicher Gröfse. In dem vollkommen isolirten, aber offenen Gewinde häufen sich während der Dauer der Induction die Spannungen sämmtlicher Drahtelemente an den Drahtenden. Denkt man sich daher einen bestimmten, vorgeschriebenen Raum mit Drahtwindungen gefüllt, so müfste die Spannung entgegengesetzter Electricitäten an den Enden dieses Drahts um so gröfser werden, je kleiner sein Querschnitt, d. h. eine je gröfsere Anzahl Windungen aus der gegebenen Kupfermasse gebildet worden war. Allein mit dem Anwachsen der electrischen Dichtigkeit bereits im Innern der Rolle vermehrt sich auch die

(1) Jahresber. f. 1853, 300.

Inductions-Electrisir-maschine.

Schwierigkeit, die nöthige Isolirung zu schaffen, und dadurch kann, wie Poggendorff bemerkt hat, ein grofser Theil des Nutzens sehr dünner Drähte leicht wieder aufgehoben werden. Ueberdiefs kann durch Verringerung der Drahtdicke zugleich auch die circulirende Electricitätsmenge vermindert werden. Doch ist diese Menge, bei gegebener Drahtmasse, nicht von der Drahtdicke allein abhängig. Einen sehr wesentlichen Einflufs darauf äufsert derjenige Widerstand, den der Inductionsstrom aufserhalb der Drahtrolle zu überwinden hat, in der Weise, dafs wenn der letztere Widerstand bekannt ist und nicht eine weit überwiegende Gröfse bildet, die vortheilhafteste Drahtdicke berechnet werden kann, nach dem Satze, dafs für eine gegebene Drahtmasse und inducirende Kraft das gröfste Mafs der Induction dann erreicht werden wird, wenn man die Drahtdicke so gewählt hat, dafs der Widerstand des Inductionsdrahtes dem des äufseren Widerstandes gleich kommt.

Die inducirende Kraft des galvanischen Stromes, der durch den inducirenden oder Hauptdraht circulirt, steht bekanntlich in zusammengesetztem Verhältnisse der Stromstärke und der Zahl der Windungen. In so fern könnte es ziemlich gleichgültig sein, ob man die Hauptrolle aus einer grofsen Anzahl Windungen eines dünnen Drahts, oder aus wenigeren Windungen eines verhältnifsmäfsig dickeren Drahts gebildet hat. Gleichwohl scheint der dickere und dafür kürzere Draht einen wirklichen Vorzug zu bieten. Denn die inducirende Kraft kann nur dann zur vollen Verwendung gelangen, wenn der Strom, der sie erzeugt, zum vollständigen Erlöschen gebracht wird. Diese Bedingung läfst sich aber bei einem kurzen Drahte leichter erreichen, als bei einem langen, weil der im Augenblicke der Unterbrechung entwickelte Extrastrom in dem ersteren die geringere Spannung (statische Intensität) besitzt, folglich an der Unterbrechungsstelle leichter und vollständiger aufgehalten wird.

Inductions-Electrisir-maschine.

Sinsteden versichert, eine bedeutende Verstärkung der Induction, unter sonst gleichen Verhältnissen, durch Anwendung eines geschlossenen Magnets erzielt zu haben.

Den Neeff'schen Unterbrecher liefs Poggendorff als ein selbstständiges, von den übrigen Bestandtheilen der Maschine getrenntes Instrument anfertigen, um ihn so nach Belieben mit dem Uebrigen verbinden und nöthigenfalls auch unter der Luftpumpe anwenden zu können. Diese Anordnung hat den Vorzug, dafs sie gestattet, den Einflufs einer jeden Abänderung in der Einrichtung des Unterbrechers selbstständig prüfen zu können. Bei der gewöhnlichen Einrichtung des Unterbrechungsapparates ist die galvanische Kette einen verhältnifsmäfsig nur kurzen Theil einer jeden Schwingungsperiode des Hammers geschlossen, so dafs dem circulirenden Strome während der Ruhelage des Hammers nicht die erforderliche Zeit bleibt, die Magnetisirung der Eisenstäbe bis zum möglichen Maximum zu vervollständigen. Dann reifst sich der Hammer von seiner Widerlage (dem Ambos) nicht gleich mit seiner gröfsten Geschwindigkeit (durch den Impuls eines Stofses), sondern nach und nach los, was zur Folge hat, dafs der Strom nicht augenblicklich mit der beginnenden Bewegung des Hammers erlischt, sondern durch Vermittlung des Unterbrechungsfunkens noch eine kurze Zeit, wiewohl mit abnehmender Stärke, fortdauert. Durch beide Einflüsse, sowohl die unvollkommene Entwicklung des Magnetismus, wie den verlangsamten Abfall des Stromes, wird der Betrag der Induction geschmälert. Sinsteden hat diesen Uebelständen durch eine ihm eigenthümliche Einrichtung des Unterbrechers abzuhelfen gesucht (1). Derselbe Zweck kann aber auch durch den Unterbrechungsapparat erreicht werden, welchen Halske zuerst bei den nach ihm und Siemens benannten automatischen Telegraphen angebracht hat.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 366.

Inductions-Electrisirmaschine.

Einen sehr auffallenden Einflufs auf die Stärke der Induction äufsert der Condensator. Derselbe besteht nach der zuerst von Fizeau (1) gegebenen Einrichtung aus gefirnifsten Zinnplatten. Den Ruhmkorff'schen Maschinen wird gegenwärtig zu demselben Zwecke ein auf beiden Seiten mit Stanniol belegtes Stück Wachstaffet beigegeben. Um wenig Raum einzunehmen, ist es zu hin- und hergehenden Lagen gefaltet, so dafs immer nur Theile ein und derselben Belegung mit einander in Berührung kommen können. Jede der Stanniolflächen enthält 8 Par. Fufs Länge und 11 Zoll Breite. Poggendorff empfiehlt, die gefalteten Lagen durch dazwischen geschobene Papptafeln zu trennen, um so zu verhüten, dafs die Belegungen sich rückwärts selber berühren, was nothwendig einen nachtheiligen Einflufs haben mufs. Nach Erfahrungen von Halske, welche Poggendorff bestätigt, soll indessen ein einziges belegtes dünnes Glimmerblatt von nicht mehr als Octavformat Gröfse fast dieselben Dienste leisten, wie jener grofse Condensator. Ferner werden als sehr zweckmäfsige Ersatzmittel für die ziemlich dicke Taffetwand empfohlen : Postpapier, auf beiden Seiten mit alkoholischer Schellacklösung oder Bernsteinfirnifs bestrichen; dünnes Wachspapier von weifsem Wachs, wie man es in den Apotheken bekommt, und dann mit Lackfirnifs überzogen; endlich Scheiben von sehr dünnem englischem Glase, von der Beschaffenheit, wie man dasselbe zu Deckplatten bei mikroscopischen Präparaten verwendet. — Die Drähte, welche zu dem Condensator führen, werden am Besten in ganz geringer Entfernung von der Unterbrechungsstelle, diesseits und jenseits derselben angelegt. — Die Gröfse, welche einem Condensator gegeben werden mufs, richtet sich, das Material desselben als gegeben vorausgesetzt, hauptsächlich nach der statischen Intensität des Extrastroms, d. h. desjenigen Inductionsstroms, der in der eigenen Bahn

(1) Jahresber. f. 1853, 300.

des galvanischen Stroms bei dessen Unterbrechung entsteht. Je kräftiger daher die galvanische Batterie, je leitender und zugleich länger die Bahn ihres Stroms, desto gröfser mufs der Condensator sein, wenn eine energische Funkenentwickelung zwischen den Enden des Inductionsdrahts erhalten werden soll. Auch die Beschaffenheit des letzteren Drahts ist nicht ohne Einflufs. Man erkennt diefs, wie Poggendorff bemerkt, deutlich an den Funken am Unterbrecher; sie sind unter allen Umständen bei einem langen, dünnen Inductionsdrahte kleiner, als bei einem kurzen, dicken. Für gleiche Kupfermasse verlangen also die kürzeren Inductionsdrähte gröfsere Condensatoren, als die längeren. In verdünnter Luft, z. B. im inneren Raume des s. g. electrischen Eies, tritt der Nutzen des Condensators mehr und mehr zurück, je vollkommener das Vacuum hergestellt ist. Ueberhaupt wirkt der Condensator nur dann verstärkend, wenn zwischen den Polen des Inductionsdrahts ein Widerstand zu überwinden ist. Je mehr dieser vermindert wird, desto mehr nimmt die Verstärkung ab. Deshalb äufsert sich auch die Wirkung des Condensators am kräftigsten bei den Funken in freier Luft, während er auf die Gröfse der in dem geschlossenen Inductionsdraht entwickelten Electricitätsmenge nicht den geringsten Einflufs hat.

Inductions-Electrisirmaschine.

Fizeau hatte die Ansicht, dafs durch den Condensator der Extrastrom im Hauptdrahte unterdrückt werde. Diefs könnte aber nur durch einen Condensator von unendlicher Gröfse geschehen, indem er die Stromstärke unverändert lassen würde. Dann müfste aber auch die Induction ausbleiben. In der That soll die Wirksamkeit des Condensators darin bestehen, dafs er dem in seiner Entwickelung begriffenen Extrastrome im ersten Augenblicke der Unterbrechung eine Ableitung bietet, die seinen Uebertritt zwischen Hammer und Ambos erschwert oder ganz hindert. Da hierbei der Condensator geladen wird, so mufs er auch, um seinen Dienst anhaltend verrichten zu können, vor der nächsten Unterbrechung des Stroms wieder ent-

Inductions-Electrisirmaschine.

laden werden; und diefs geschieht nach Poggendorff's Beobachtungen auch wirklich bei jeder der Schliefsungen, die mit den Unterbrechungen abwechseln. Beide Acte, sagt er, sind von Funken begleitet, und somit bietet der Neeff'sche Hammer, bei Anwendung eines Condensators, immer eine doppelte Reihe von Funken dar, die das Auge, wegen ihrer schnellen Folge, zwar nicht von einander sondern, wohl aber an ihrem Character unterscheiden kann. Der Unterbrechungsfunke wird durch den Condensator immer geschwächt, und der Grad der Schwächung dürfte wohl als ein Mafsstab seiner Wirksamkeit zu betrachten sein; — aber der durch ihn veranlafste Entladungsfunke steht in einem umgekehrten Verhältnisse. So kommt es denn, dafs das Lichtphänomen beim Neeff'schen Hammer durch die Hinzufügung des Condensators, je nach den Umständen, bald scheinbar nicht verändert wird, bald sich zu vergröfsern, bald zu verringern scheint. Die Entladungsfunken, wo sie auftreten, sind massiger als die Unterbrechungsfunken, verbreiten ein sehr helles Licht, sprühen umher, und nehmen bei Condensatoren von geringen Dimensionen förmlich die Gestalt einer kleinen Flamme an, die unter dem Hammer hervorbricht. Da diese Funken die Unterbrechungsstelle stark angreifen, so wird empfohlen, den Hammer stets als negativen Pol der Kette zu wählen, weil nur dieser sich abnutzt, der Platinstift aber, der den Hammer bildet, sich leichter in brauchbaren Stand zurückführen und ersetzen läfst, als die Platinplatte, gegen welche er schlägt.

Sinsteden hat von der jedesmaligen Entladung des Condensators eine etwas abweichende Erklärung gegeben, indem er darzuthun versucht, dafs dieselbe unmittelbar durch die Magnetisirungsspirale bewirkt werde, durch welche, wie man weifs, beide Belegungen in ununterbrochener metallischer Verbindung stehen. Wenigstens soll diese Entladungsweise dann stattfinden, wenn die Bahn des galvanischen Stromes aus einem kurzen und dicken

Draht gebildet sei, während bei langen und dünnen Drähten ein mehr oder weniger grofser Theil der Ladung allerdings auch durch die unterbrochene Stelle als Funke überschlagen könne. So wahrscheinlich diese Annahme ist, so möchten doch die Folgerungen, welche Sinsteden an den Rücklauf des Extrastroms durch die Hauptspirale knüpft, insbesondere der Einflufs zu Gunsten einer stärkeren Entfaltung der Induction, noch sehr einer weiteren experimentellen Bestätigung bedürfen. Inductions-Electrisirmaschine.

Schon Fizeau hatte die Bemerkung gemacht, dafs der Condensator durch einen langen, dünnen Metalldraht, der die vibrirenden Theile des Hammers verbindet, so schlecht leitend, dafs er den galvanischen Strom fast ganz unterbricht, dem Extrastrom aber gleichwohl noch eine genügende Ableitung bietet, einigermafsen ersetzt werden könne. Poggendorff (1), der dieses Ersatzmittel prüfte, fand, dafs es seinen Zweck doch nur unvollkommen erfüllt, wohl defshalb, weil dabei die Kette immer geschlossen bleibt. Er wurde hierdurch auf den Gedanken geleitet, die Unterbrechung des Stroms innerhalb einer Flüssigkeit geschehen zu lassen. In dem eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Unterbrechungsapparate wurden nach einander verschiedene Flüssigkeiten angewendet, verdünnte Schwefelsäure, Terpentinöl, Alkohol, Brunnenwasser, destillirtes Wasser. Nur die drei letzten dieser Flüssigkeiten, insbesondere die letzte, gaben starke Wirkungen, obschon sie der eines guten Condensators doch nicht gleich kamen. Interessant war es, zu sehen, wie ein einziger Tropfen Wasser, zwischen die vibrirenden Theile des Unterbrechers gebracht, sogleich einen lebhaften Funkenstrom zwischen den Spitzen oder Polenden des Inductionsdrahts hervorbrachte, bei Abständen, wo ohne denselben nicht ein einziger Funke erschienen wäre.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 320.

Inductions-Electrisirmaschine.

Die Ueberlegenheit des Condensators ergab sich gleichwohl in augenfälliger Weise dadurch, dafs durch seine gleichzeitige Anwendung die Wirksamkeit noch verstärkt wurde. Endlich glückte es ihm, eine vollkommen gleichkräftige Funkenwirkung der Inductionsrolle, wie mit dem Condensator, auch ohne dessen Benutzung zu erhalten, als er das Spiel des Neeff'schen Unterbrechers in dem Vacuum der Luftpumpe, d. h. in einer Atmosphäre von 1 bis 1½ Linien Quecksilberdruck, vor sich gehen liefs (1). Als Ersatzmittel für den Condensator in der Praxis ist dessenungeachtet weder das destillirte Wasser zwischen Hammer und Ambos, noch der luftverdünnte Raum zu empfehlen, weil die gegen einander schlagenden Theile, wenn sie, wie gewöhnlich, beide von Platin sind, in Folge der sehr bedeutenden Verstärkung des übergehenden Funkens, aufserordentlich stark angegriffen werden. Dieser zuletzt gerügte Uebelstand läfst sich indessen vermeiden, wenn man, den Ideengang Poggendorff's verfolgend, dem Extrastrom, anstatt ihn in seiner natürlichen Bahn durch Wasser gehen zu lassen, eine Seitenableitung durch die Flüssigkeit darbietet. Platinplatten in destillirtes Wasser tauchend, sind durch kurze, dicke Drähte mit beiden Seiten der Unterbrechungsstelle in Verbindung gesetzt. Bei passend gewählter Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten und genügender Einsenkungstiefe bringt man es bald dahin, dafs eine sehr kräftige Induction mit einem Minimum des Funkenübergangs an der Unterbrechungsstelle zusammenfällt.

Die Versuche Poggendorff's über die Unterbrechung des inducirenden Stroms im Innern von Flüssigkeiten sind von Gaugain widerholt und bestätigt worden. Letzterer hat daraus die seltsame Folgerung gezogen, dafs der Extrastrom schwieriger vom Wasser als von der Luft geleitet werde, bezüglich deren näherer Begründung wir auf die Abhandlung verweisen (2).

(1) Pogg. Ann. XCV, 156. — (2) Compt. rend. XLI, 405; Instit. 1855, 305; Arch. ph. nat. XXX, 148.

Wir haben schon erwähnt, dafs Sinsteden eine bedeutende Verstärkung des Inductionsfunkens dadurch erzielt hat, dafs er die Enden der Inductionsspirale mit Zinnblatt in Verbindung setzte. In weiterer Ausdehnung dieses Princips haben Poggendorff (1), Grove (2) und nachträglich auch Masson (3) empfohlen, die beiden Enden des Inductionsdrahtes zu den beiden Belegungen einer Leidener Flasche oder Batterie (und zwar das äufsere Drahtende als das am Besten isolirte zur inneren Belegung) und erst von hier aus zu den Entladungsspitzen zu führen. Man erhält dann breite, geräuschvolle Funken, die an Glanz und Kräftigkeit die dünnen directen Inductionsfunken bedeutend übertreffen, obwohl sie ihnen an Schlagweite nachstehen. Grove bemerkt, es sei wesentlich, um eine möglichst grofse Wirkung zu erzielen, ein gewisses Verhältnifs zwischen der Gröfse des Inductionsapparates, der Kraft der Kette und den Dimensionen des Verdichtungsapparates durch Versuche zu ermitteln. Inductions-Electrisirmaschine.

Es ist eine sehr auffallende Thatsache, dafs belegte Glastafeln oder Leidener Flaschen, ungeachtet sie die Wirkung der Induction so bedeutend verstärken können, gleichwohl entweder gar keine, oder doch verhältnifsmäfsig nur geringe bleibende Ladungen annehmen, selbst wenn das äufsere Ende des Inductionsdrahtes vom Knopfe der Flasche so weit absteht, dafs eben nur noch ein Funkenübergang stattfindet. Man glaubte anfangs, dafs die auf den Belegungen sich ansammelnden Electricitäten durch die Glasmasse selbst wieder zu einander überträten. Wäre diefs jedoch der Fall, so würde der Durchgang noch leichter erfolgen müssen, wenn die Platinspitzen unmittelbar gegen die Glasflächen gerichtet würden. Man findet aber im Gegentheil, dafs eine zwischen die Polspitzen geschobene, reine und trockene Glasscheibe die Entladungen der indu-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 326. — (2) In der S. 245 angef. Abhandl. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLV, 392.

Inductions-Electrisirmaschine. cirten Electricität fast ganz unterbricht. Die Erscheinung hat vielmehr, wie Poggendorff gezeigt hat, darin ihren Grund, dafs unter allen Umständen die Flasche durch den Inductionsdraht selbst wieder entladen wird. Der Beweis dafür liegt in der Thatsache, dafs der Strom des Inductionsdrahtes, selbst wenn die Pole desselben die Belegungen der Flasche nicht berühren, sondern durch eine Luftschicht Funken auf sie aussenden, immer ein hin- und hergehender ist, und daher die Nadel eines in den Draht eingeschalteten Galvanometers nicht ablenkt. Aus diesem Wechsel der Stromesrichtung erklärt sich die bekannte, zuerst von Sinsteden bemerkte, aber damals nicht deutlich erkannte (1), kürzlich auch von du Moncel (2) wahrgenommene Thatsache, dafs ein in die Bahn des Inductionsstromes eingeschalteter Condensator die Fortdauer der electrischen Bewegung fast ungestört läfst. Eben darauf beruhen die folgenden merkwürdigen Erscheinungen, welche Poggendorff beobachtet hat. Man lege eine quadratische Kupferplatte, die mit dem einen Polende verbunden ist, auf den Tisch, bedecke sie mit einer Glasplatte und lege auf diese eine zweite kleinere Kupferplatte, die mit dem andern Pol in Verbindung steht. Sowie dann der Apparat in Thätigkeit gesetzt wird, hört man ein fortdauerndes lautes Knistern; und wenn man den Versuch im Dunkeln anstellt, so sieht man die kleine runde Scheibe von einer Aureole electrischen Lichtes umgeben, bestehend aus zahllosen kleinen Funken, die in unaufhörlicher Bewegung begriffen sind.

Läfst man den Inductionsstrom im Innern eines möglichst luftleeren Glassphäroïds, des s. g. electrischen Eies, zwischen Metallkugeln übergehen, so erblickt man die eine, und zwar immer nur die mit dem negativen Pole verbundene Kugel von einem schönen blauen Lichte umhüllt. Sowie man aber hinter dem Ei eine Leidener Flasche oder

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 297. — (2) Instit. 1855, 52.

belegte Glastafel in die Kette bringt, erscheinen beide Kugeln blau, und wenn das Vacuum nur mäfsig ist, sieht man auf jeder dieser blauen Lichthüllen sich noch die positive Flamme erheben, — natürlich nicht, weil jetzt entgegengesetzt gerichtete Ströme gleichzeitig durch den luftverdünnten Raum gingen, sondern weil sie in so schneller Folge mit einander abwechseln, dafs das Auge den Wechsel nicht mehr erkennen kann. Inductions-Electrisirmaschine.

In dem folgenden, von Gaugain (1) ersonnenen Versuche tritt dieses Hin- und Herwogen der inducirten Electricität beim Einschalten eines Condensators noch augenscheinlicher hervor. Er liefs die eine Kugel des electrischen Eies sammt Stiel und Fassung, mit Ausnahme eines aufserordentlich kleinen Theils der Kugeloberfläche, mit einer isolirenden Substanz überziehen. Das so zubereitete Ei, möglichst luftleer gemacht und zugleich mit einem Galvanometer in die Kette des Inductionsdrahtes eingeschlossen, zeigte einen bemerkenswerthen Einflufs auf die Bewegung der Electricität. Gingen nämlich die den Unterbrechungen des Inductors entsprechenden Inductionsströme (die einzigen, welche das luftleere Ei unter gewöhnlichen Umständen durchläfst) von der überzogenen Kugel zu der nackten, so wurde die Nadel stark abgelenkt; bei umgekehrter Richtung des Stromes blieb dagegen die Ablenkung fast ganz aus; kleine, noch sichtbare Schwankungen zeigten sich sowohl im positiven wie im negativen Sinne.

Gaugain verband nun die untere Seite einer horizontal gelegten Franklin'schen Tafel mit dem negativen Pole der Inductionsspirale, während von der oberen Belegung zwei Verbindungsdrähte a und b zu dem positiven Pole führten. In jeden dieser Zweige wurde ein Galvanometer und ein in der vorher beschriebenen Weise zuberei-

(1) Compt. rend. XL, 640; Instit. 1855, 99; Arch. ph. nat. XXVIII, 315; Pogg. Ann. XCV, 163; Phil. Mag. [4] X, 207; ferner Compt. rend. XLII, 17; Instit. 1856, 9; Arch. ph. nat. XXXI, 241.

Inductions-Electrisirmaschine. tetes Ei eingeschaltet, doch so, daſs im Zweige a der Strom nur vom Pole zum Condensator, im Zweige b nur vom Condensator zum Pole gehen konnte. Sowie die Maschine zu wirken begann, wurden beide Galvanometernadeln abgelenkt, und zwar in entgegengesetztem Sinne, so daſs die eine den vorwärts schreitenden, die andere den zurückkehrenden Strom anzeigte. Auch waren beide Ablenkungen fast von gleicher Stärke.

Gaugain stützte die Erklärung dieses merkwürdigen Versuchs auf die unter gewöhnlichen Umständen durch die Erfahrung allerdings vollkommen gerechtfertigte Annahme, daſs durch das Ei, wie stark es auch ausgepumpt sein möge, stets nur der Oeffnungsstrom sich einen Weg zu bahnen vermöge, und daſs ferner, wenn auf der einen Seite des Eies der Electricität eine nur sehr kleine Uebergangsstelle dargeboten werde, in diesem Falle auch der Oeffnungsstrom nur noch in einer Richtung durchdringen könne. Daraus folgt, sagt er, daſs das Ei, so wie er angegeben vorgerichtet, gegen eine gewisse Klasse von electrischen Strömen die Rolle übernimmt, welche Ventile gegen Flüssigkeiten spielen. — Rieſs (1) hat diese Ansicht dahin berichtigt, daſs das Ventil-Ei (wie Gaugain seinen Apparat nennt) dem Inductionstrom von der einen Seite her nicht eigentlich den Durchgang verwehre, sondern nur die Art der Entladung modificire. Von der bedeckten zur nackten Kugel bewege sich die Electricität allmälig und in lange anhaltendem Strome durch den leeren Raum, wodurch ein kräftige Einwirkung auf die Galvanometernadel gestattet sei. Von der nackten zur bedeckten Kugel dagegen finde eine raschere Entladung, mehr ein Entladungsschlag statt, der auf die Nadel wenig oder nicht einwirken kann, weil das Multiplicatorgewinde für stark angehäufte

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 393; Pogg. Ann. XCVI, 177; Phil. Mag. [4] X, 313; Instit. 1855, 442; Arch. ph. nat. XXXI, 289; ferner Compt. rend. XLII, 299; Instit. 1856, 70; Arch. ph. nat. XXXI, 242.

Electricität gewöhnlich nicht genügend isolirt ist. Dieser Entladungsstrom von kürzerer Dauer besitze aber eine ungleich stärkere wärmende Kraft, wirke daher (wie Riefs in der That nachgewiesen hat) kräftiger auf das electrische Luftthermometer, und bewirke aus demselben Grunde ein Losreifsen und Fortschleudern glühender Theilchen von den Polflächen. Hierdurch endlich werde der Raum zwischen den Polen mit leitender Materie gefüllt, welche die Leitungsfähigkeit desselben genügend vermehren, um nun auch dem ersten Inductionsstrome, dem Schliefsungsstrome, den Durchgang zu gestatten. Diesen Erläuterungen entsprechend giebt Riefs dem in allen Puncten gleichwohl noch nicht vollständig aufgeklärten Vorgange folgenden Ausdruck : Wenn man den Gesammtstrom der Inductionsmaschine durch sehr verdünnte Luft zwischen einer sehr kleinen und einer dagegen grofsen Fläche übergehen läfst, so geht, wenn die kleine Fläche durch den Oeffnungsstrom positiv wird, nur der Oeffnungsstrom über. Wenn hingegen die kleine Fläche durch den Oeffnungsstrom negativ wird, so geht aufser diesem Strome auch der Schliefsungsstrom über. Inductions-Electrisirmaschine.

Wenn man ein empfindliches Quecksilberthermometer in den Funkenstrom des Inductionsapparates bringt, so findet sogleich ein bedeutendes Steigen desselben statt, das, wie Poggendorff (1) bemerkt, zu der geringen Wärmeentwickelung im Drahte selbst in schneidendem Gegensatze steht. Dieses Steigen ist, bei Gleichheit aller übrigen Umstände, verschieden nach der Natur der Stoffe, von welchen die Funken ausströmen. Graphit gab unter den geprüften Körpern die geringste Erwärmung. Platin, Kupfer, Eisen und Silber weichen in dieser Beziehung wenig von einander ab, obwohl es scheint, dafs unter ihnen Silber am stärksten, Platin am schwächsten wirke. Eine weit stärkere, bis zur Wärmewirkungen der Inductionsfunken.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 632; Berl. Acad. Ber. 1855, 127; Phil. Mag. [4] X, 199; Instit. 1855, 406.

Wärmewirkungen der Inductionsfunken. doppelten Erwärmung wurde erhalten, wenn die Funken zwischen Spitzen von Blei, Zinn, Antimon, Zink oder Wismuth übergingen.

Auch die Ungleicheit in der Temperatur der beiden Pole des Inductionsdrahts konnte durch das Thermometer nachgewiesen werden. Waren die Spitzen $4^{mm},5$ von einander abstehend, so stieg das Thermometer während einer Minute an der negativen stets 6 bis 7° höher, als an der positiven, wenn die Poldrähte aus Zink oder Zinn von etwa 1^{mm} Dicke bestanden. Bildete man die Poldrähte aus verschiedenen Metallen, so stieg das mitten im Funkenstrom aufgehängte Thermometer dann am meisten, wenn das leicht schmelz- und verdampfbare Metall sich am negativen Pole befand.

Im partiellen Vacuum vermindert sich die Erwärmung zwischen den Polen mit der abnehmenden Dichtigkeit der Luft, weil trotz des Wachsens der Stromstärke der Widerstand verringert wird.

Rotationsmagnetismus. Plana (1) veröffentlichte eine Untersuchung über die Anwendung des Princips des magnetischen Gleichgewichts zur Bestimmung der Bewegung, welche eine horizontale, in ihrer Ebene gleichförmig sich drehende Kupferscheibe einer Magnetnadel mittheilt, die entweder nur sich in einer der Scheibe parallelen Ebene, oder in einer bestimmten Verticalebene bewegen kann.

Abria (2) hat seine Untersuchungen über die Gesetze des Rotationsmagnetismus nunmehr vollständig bekannt gemacht (3).

Jamin (4) hat einige Beobachtungen über electromagnetische Rotationen, welche in der Flüssigkeit eines Zersetzungsbehälters und unter dem Einflusse der Pole eines

(1) Cimento II, 81. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 172; im Ausz. Compt. rend. XL, 694; Instit. 1855, 106; Arch. ph. nat. XXX, 232. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 274. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 334; Pogg. Ann. XCV, 602.

Magneten statt finden, mitgetheilt. Die von ihm gegebene Erklärung stimmt ganz mit derjenigen überein, welche von dieser, bekanntlich zuerst von Davy beobachteten Klasse von Erscheinungen, schon längst, und noch zuletzt in sehr eingehender Weise, von Poggendorff gegeben worden ist (1).

Rotationsmagnetismus.

Felici (2) hat sich mit dem Studium derjenigen magnetelectrischen Ströme beschäftigt, welche ein rotirender Magnet in seiner eigenen Masse erzeugt, oder welche in einer horizontalen Kupferscheibe hervorgebracht werden, wenn dieselbe um die durch ihren Mittelpunct gehende verticale Axe eines Magnetstabes rotirt (3). Neue Thatsachen oder Gesichtspuncte scheint er dieser interessanten Klasse magnetelectrischer Erscheinungen nicht abgewonnen zu haben.

Induction durch Torsion.

Wertheim hat die schon früher (4) von ihm angezeigten Versuche über Inductionswirkungen durch Torsion wiederholt und bestätigt (5). Die Torsion für sich allein ist unzureichend, neutrales Eisen zu magnetisiren; allein sie macht es geschickt, eine viel bedeutendere Menge Magnetismus zu erlangen und festzuhalten, als es annehmen würde, wenn sein mechanisches Gleichgewicht nicht gestört wäre. Bezüglich allgemeiner Betrachtungen über die Unverträglichkeit der gegenwärtigen Theorie des Magnetismus mit den beobachteten Erscheinungen, welche Wertheim seinen thatsächlichen Mittheilungen anschliefst, verweisen wir auf seine Abhandlung, die bis jetzt nur im Auszuge vorliegt.

Wärme durch Magneto-Induction.

Foucault (6) hat, wie schon S. 28 erwähnt, eine sehr merkliche Temperaturerhöhung dadurch hervorgebracht, dafs er den Stand einer um ihren Mittelpunct drehbaren Metall-

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 21; vgl. auch Jahresber. f. 1849, 213. — (2) Cimento I, 325; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 343. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 287. — (4) Jahresber. f. 1852, 287; auch Pogg. Ann. LXXXVIII, 331. — (5) Compt. rend. XL, 1234; Instit. 1855, 201; Arch. ph. nat. XXIX, 345; Pogg. Ann. XCVI, 171. — (6) In der S. 28 angef. Abhandl.

Wärme durch Magneto-Induction.

scheibe zwischen die Pole eines kräftigen Electromagneten brachte, und sie dann in eine sehr schnelle rotirende Bewegung versetzte. Bekanntlich werden durch die Drehung unter den beschriebenen Umständen in einer Metallscheibe in sich selbst zurückkehrende Ströme inducirt, die, indem sie auf den Magnet zurückwirken, der Bewegung einen Widerstand entgegensetzen. Foucault ist nun der Meinung, dafs die Wärmeerzeugung hierbei eine Folge der Arbeit sei, welche ausgeführt werden mufs, um den von den Inductionsströmen abhängigen Widerstand auszugleichen, dafs sie also einem in Wärme umgewandelten Arbeitseffecte entspreche; denn, sagt er, die Inductionsströme selbst als erzeugende Ursache betrachtet, würden nur sehr mühsam eine Idee der entwickelten Wärme geben.

Der beschriebene Versuch ist mehrfach als eine neue physikalische Entdeckung betrachtet worden. Diefs wäre er jedoch, wie Poggendorff (1) bemerkt, nur dann, wenn dabei keine Wärme erregt würde. So aber hat man darin nur einen hübschen Collegienversuch zu erblicken, der veranschaulicht, was man in anderer Form schon seit 20 Jahren und länger wufste.

Die Theorieen der electromagnetischen und der Inductionswirkungen.

Aus Versuchen von Biot und Savart über die Wechselwirkung zwischen einem electrischen Strome und einem Magneten leitete Laplace folgendes Gesetz ab: »Ein Magnetpol wirkt auf ein Stromelement mit einer Kraft, welche dem Producte aus der Stärke des Pols, der Intensität des Stromes und der zur Verbindungslinie senkrechten Componente des Elementes gerade, dem Quadrate der Entfernung des Elementes vom Pole umgekehrt proportional ist. Die Richtung dieser am Elemente angreifenden Kraft steht senkrecht zu der Ebene, welche Pol und Element

(1) Pogg. Ann. XCVI, 624.

aufnimmt. Andererseits kann man für die Wirkung des Stromelementes auf den Pol eine Kraft setzen, welche der oben erwähnten an absoluter Gröfse gleich ist, aber den Pol angreift und die gerade entgegengesetzte Richtung hat.« Die Theorieen der electromagnetischen und der Inductionswirkungen.

Nach Ampère's bekannter Theorie der Kreisströme soll ein Magnetpol durch einen Solenoïdpol ersetzt werden können. Beer (1) bemerkt, dafs diefs zwar bezüglich der Wirkung auf das Stromelement, ausgehend von einem aus dem Endlichen in's Unendliche sich erstreckenden Solenoïde, offenbar der Fall sei, da man diese in der That eben so finde, als wenn der im Endlichen gelegene Solenoïdpol durch einen Magnetpol von bestimmter Stärke ersetzt sei. Nicht eben so leuchte die Ersetzbarkeit bezüglich der umgekehrten Wirkung des Elementes auf den Pol ein. Da bei der Wirkung eines Elementes auf ein Solenoïd nur Kräfte zur Sprache kommen, welche in den Verbindungslinien des Elementes und der einzelnen Solenoïdelemente wirken, so müsse die Kraft, welche vom Solenoïd auf das Element und diejenige, welche vom Element auf das Solenoïd ausgeübt werde, zwar auch noch an absoluter Gröfse gleich, aber nicht entgegen-, sondern gleichgerichtet sein, so dafs beide sich Gleichgewicht hielten, wenn Element und Solenoïd starr verbunden wären. Nach der Laplace'schen Theorie müfsten Pol und Element, wenn starr verbunden und sonst frei, um einander rotiren, nach der Ampère'schen dagegen in Ruhe verharren. Beer hat nun durch eine mathematische Entwickelung gezeigt, dafs diese Differenz, welche für das Stromelement zwischen beiden Theorieen besteht, für den geschlossenen Leiter verschwindet, so dafs die Erscheinungen der electromagnetischen Bewegungen eben so gut aus der einen wie aus der andern Theorie sich ableiten lassen.

Auch die Erscheinungen der Induction ergeben sich, wie Beer weiter bemerkt und in besonderer Anwendung

(1) Pogg. Ann. XCIV, 177.

Die Theorieen der electromagnetischen und der Inductionswirkungen.

auf die sogenannte unipolare Induction in linearen und körperlichen Leitern auch speciell nachweist, aus beiden Theorieen in ganz gleicher Weise. Nur darin weichen diese nach Beer auseinander, wohin man in diesem Falle den eigentlichen Sitz der electromotorischen Kraft zu verlegen habe. In dieser Beziehung führen wir mit Rücksicht auf den interessanten experimentellen Wink, welchen der genannte Forscher giebt, dessen eigene Worte an : »Ist die Laplace'sche Ansicht über die Wechselwirkung eines Stromleiters und eines Magnetpoles mehr als ein formelles Hülfsmittel, mufs man also mit Plücker (1) den Sitz der electromotorischen Kraft in dem rotirenden Magneten suchen, so mufs letzterer, wenn keine äufsere Ableitung dargeboten wird, während der Rotation an verschiedenen Stellen die beiden Electricitäten im Zustand der Spannung aufweisen. Hat der Magnet die Stabform, so mufs die eine Electricität an den Enden, die andere in der Mitte zum Vorschein kommen. Nähert man dem Magneten die Enden eines festen Leiters, so darf letzterer nur die Electricitäten zeigen, welche der so eben erwähnte Zustand des Magneten durch Vertheilung hervorruft, und aufserdem die Electricitäten, welche durch die der translatorischen Bewegung entsprechende electromotorische Kraft geschieden werden. Die Quantität der auf diesen beiden Wegen erzeugten Electricität mufs gegen die des Magneten in den Hintergrund treten. — Wenn hingegen, wie Ampère will, der Magnetismus wirklich in dem Vorhandensein von Elementarströmen besteht, so mufs mit Neumann (2) der Sitz der electromotorischen Kraft bei der unipolaren Induction in dem äufseren Leiter gesucht werden. Es darf daher ein um seine Axe rotirender Magnet keine Spannungselectricität zeigen, wohl aber müssen an den Enden eines Leiters,

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 352. — (2) Abhandlungen der Berliner Academie 1845; auch besonders unter dem Titel : Die mathematischen Gesetze der inducirten electrischen Ströme, Berlin 1846.

wenn solche verschiedenen Stellen des rotirenden Magneten genähert werden, z. B. das eine der Mitte, das andere einem Pole, die entgegengesetzten Electricitäten im Zustande der Spannung auftreten. Unsere Kenntnisse über das Wesen der Electricität und des Magnetismus würden ohne Zweifel wesentlich gefördert, wenn es gelänge, die hier berührten Spannungserscheinungen zu bestimmen.«

Die Theorieen der electromagnetischen und der Inductionswirkungen.



Unorganische Chemie.

Allgemeines. Verwandtschaft.

H. Reinsch (1) hat Beiträge zu einem neuen, auf die vollkommene, nicht atomistische Vereinigung der heterogenen Körper gegründeten Systeme der Chemie veröffentlicht. Bezüglich der von ihm entwickelten Ansichten müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Als ein neues Gesetz von E. Robin (2), dessen Aufstellung zu einer Revolution in der Chemie führen müsse, wird folgender Satz mitgetheilt : Wenn mehrere Körper in einem zur Einleitung chemischer Action hinlänglich fein zertheilten Zustande zusammen sind, so entstehen alle diejenigen Producte, welche bei der Temperatur und unter den übrigen Umständen des Versuchs existiren können, und nur diejenigen entstehen nicht, welche, wenn bereits gebildet, unter diesen Umständen sich wieder zersetzen würden.

Ueber Beziehungen zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen, namentlich über vermeintliche Aehnlichkeiten von Verbindungen, deren Formeln um x MeO oder x HO, oder um 2 H oder um 2 O differiren, hat T. S. Hunt (3) Ansichten veröffentlicht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 76. — (2) Cosmos VII, 110. — (3) Compt. rend. XLI, 1167; Chem. Centr. 1856, 49; Chem. Gaz. 1856, 41.

Eine Mittheilung von L. J. und P. Thénard (1) über die Körper, deren Zersetzung unter dem Einflufs der katalytischen Kraft vor sich geht, enthält mehr ein Programm ihrer Untersuchungsmethode, als die Angabe bestimmter Resultate. Nach dem Bekanntwerden der letzteren kommen wir auf diese Untersuchungen zurück. S. g. katalytische Zersetzungen.

Als Beiträge zur Kenntnifs einiger Contactwirkungen veröffentlichte Schönbein (2) folgende Betrachtungen und Versuche. Er nimmt bekanntlich zwei Arten Sauerstoff an, den ozonisirten oder wirksamen, und den gewöhnlichen, und er glaubt, dafs der in einigen Verbindungen enthaltene Sauerstoff ganz oder theilweise ozonisirter sei, so z. B. die Hälfte des im Wasserstoffhyperoxyd enthaltenen Sauerstoffs und der im chlors. Kali mit Chlorkalium (welches Schönbein als sauerstoffhaltiges salzs. Kali betrachtet) verbundene Sauerstoff. Er vergleicht nun die s. g. katalytischen Zersetzungen, welche Wasserstoffhyperoxyd und chlors. Kali erleiden, mit der Umwandlung des freien ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen unter denselben Umständen. Silberoxyd, Mangan- oder Bleihyperoxyd, welche in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd nach Schönbein's Ansicht zunächst den ozonisirten Sauerstoff des letztern in gewöhnlichen umwandeln und so sein Freiwerden verursachen, wandeln auch bei dem Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff denselben, ohne weitere Verbindung mit ihm einzugehen, in gewöhnlichen um; Kohle übt auf Wasserstoffhyperoxyd und auf ozonisirten freien Sauerstoff dieselbe Wirkung aus, nämlich Bildung von Kohlensäure. Als auf ähnlicher Contactwirkung, wie die jener Oxyde, und Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen beruhend betrachtet Schönbein, dafs Braunstein u. a. beim Erhitzen mit chlors. Kali die Sauerstoffentwickelung aus dem letzteren begünstigen. Er fand, dafs alle diejenigen Oxyde und Hyper-

(1) Compt. rend. XLI, 341; Instit. 1855, 307; J. pr. Chem. LXVII, 224. — (2) J. pr. Chem. LXV, 96; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIX, 355.

S. g. katalytische Zersetzungen. oxyde eine solche Wirkung auf das erhitzte chlors. Kali ausüben, welche auch auf Wasserstoffhyperoxyd zersetzend einwirken, und fügt dem bisher Bekannten namentlich noch die Wahrnehmung hinzu, dafs schon die Beimischung von $^1/_{1000}$ Eisenoxyd (namentlich durch Fällung dargestelltem fein zertheiltem) zu dem chlors. Kali bereits bei dem Schmelzpunct des letztern ein merklich starke Gasentwickelung bedingt, die Beimischung von $^1/_{200}$ aber eine stürmische Gasentwickelung und Erglühen der ganzen Masse bewirkt. Auch er beobachtete, dafs das bei solcher rascher Zersetzung sich entwickelnde Sauerstoffgas chlorhaltig ist (1). Während gewöhnliche Kohle auf geschmolzenes chlors. Kali mit einer bis zur Explosion sich steigernden Heftigkeit einwirkt, kann Graphit dem schmelzenden Salze zugesetzt werden, ohne dafs er eine Explosion verursacht, und er begünstigt dann in erheblichem Grade (bei einer über den Schmelzpunct des chlors. Kali's gesteigerten Temperatur unter Erglühen der Masse) das Freiwerden von Sauerstoff, welchem indessen in diesem Falle eine merkliche Menge Kohlensäure beigemischt ist.

Auflösung. T. S. Hunt (2) hat seine Gedanken über Auflösungen und den chemischen Procefs im Allgemeinen mitgetheilt. Bezüglich der Auflösungen (3) schliefst er sich der Ansicht derjenigen an, welche auch diese als wahre chemische Verbindungen betrachten und den letztern Begriff nicht auf die Verbindungen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 221. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 100; Chem. Gaz. 1855, 92. — (3) Es mag hier — mit Erinnerung an einige neuere Angaben, dafs bei ruhigem Stehen von Lösungen sich der spec. schwerere Bestandtheil in gröfserer Menge in dem unteren Theil der Flüssigkeit ansammele (vgl. Jahresber. f. 1853, 310 u. 886; über ältere Angaben vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 107) — noch angeführt werden, dafs Hunt sich auf eine Mittheilung L. D. Gale's bezieht, es werde wässeriger Weingeist in der Ruhe in den oberen Schichten reicher an Alkohol, und es sei ein hierauf gegründetes Verfahren zur Rectification des Weingeists der Gegenstand eines in den vereinigten Staaten genommenen Patents geworden.

beschränken. Hinsichtlich des Wesens der chemischen Verbindung huldigt er der dynamischen Ansicht.

Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

Ob bei der Mischung zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen in wässeriger Lösung, auch wenn keine Ausscheidung eintritt, stets eine Zersetzung eintrete (wie es Berthollet behauptet hatte), und ob, falls eine Zersetzung eintritt, diese nur eine partiale und durch das Gesetz der chemischen Massen (nach Berthollet) geregelte oder sofort eine vollständige (nach Bergman) sei, ist in der letzteren Zeit wiederholt der Gegenstand von Betrachtungen und Versuchen gewesen (1). Auch im Jahre 1855 sind mehrere auf diesen Gegenstand gerichtete Mittheilungen bekannt geworden.

J. H. Gladstone (2) hat seine Versuche in dieser Beziehung, die er schon früher (3) begonnen, fortgesetzt. Auf die Quantitäten der Zersetzungsproducte, welche sich bei der Mischung verschiedener Salze bilden, suchte er, wie früher, namentlich aus der Färbung der Flüssigkeit zu schliefsen. Die Wahl der Salze, welche sich unter Bildung färbender Producte zersetzen, war eine nur beschränkte, und seine meisten Versuche wurden mit Eisenoxydsalzen angestellt und namentlich die Zersetzung dieser Salze mit Schwefelcyanmetallen untersucht. Den schon früher mitgetheilten Resultaten fügen wir hier noch hinzu, dafs nach Gladstone unter den verschiedenen Eisenoxydsalzen das salpeters. bei Mischung mit Schwefelcyankalium die intensivste Färbung giebt; dafs bei Mischung von 1 Aeq. salpeters. Eisenoxyd mit 3 Aeq. Schwefelcyankalium sich nur 0,194 Aeq. Schwefelcyaneisen bilde, und dafs selbst bei Einwirkung von 375 Aeq. Schwefelcyankalium auf 1 Aeq.

(1) Vgl. Hierhergehöriges in Jahresber. f. 1852, 296; f. 1853, 308; f. 1854, 281 ff. — (2) London R. Soc. Proc. VII, 298; Chem. Gaz. 1855, 154; Phil. Mag. [4] IX, 535; J. pr. Chem. LXVII, 1; Instit. 1855, 326; ausführlich Phil. Trans. f. 1855, 179; Chem. Soc. Qu. J. IX, 54. — (3) Jahresber. f. 1854, 283.

Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

salpeters. Eisenoxyd noch ein Theil des letzteren unzersetzt bleibe. Aus seinen Versuchen mit verschiedenen Salzen und unter abgeänderten Umständen zieht Gladstone folgende Schlufsfolgerungen: Wenn zwei oder mehr binäre Verbindungen unter solchen Umständen gemischt werden, dafs keins der resultirenden Producte der chemischen Einwirkung entzogen wird, so verbindet sich jeder electropositivere Bestandtheil mit jedem electronegativeren in gewissen constanten Verhältnissen. Diese Verhältnisse sind unabhängig davon, wie die Bestandtheile vor der Einwirkung mit einander vereinigt waren; sie sind nicht allein abhängig von der Gröfse der Verwandtschaft der einzelnen Bestandtheile unter einander, sondern auch davon, in welcher Menge sich jeder der Bestandtheile in der Flüssigkeit vorfindet. Jede Abänderung in der Menge irgend einer der zusammengebrachten binären Verbindungen bedingt eine Abänderung in den Mengen der sich bildenden Zersetzungsproducte, und zwar findet letztere Abänderung stetig statt; eine plötzliche Abänderung tritt nur dann ein, wenn ein Körper zugegen ist, welcher mit einem andern nach mehreren Verhältnissen Verbindung eingehen kann. Das Gleichgewicht der Affinitäten stellt sich meistens in unmerklich kurzer Zeit ein; in einigen seltenen Fällen kann es indefs Stunden dauern, bis es sich hergestellt hat. Der Vorgang wird ein ganz anderer, wenn eine Ausscheidung durch Niederschlag, Krystallisation, Verflüchtigung und vielleicht noch andere Ursachen eintritt, da alsdann das Mengenverhältnifs der auf einander einwirkenden Substanzen ein anderes und damit das zuerst bestandene Gleichgewicht aufgehoben wird. Alle Versuche, die relativen Affinitätsgröfsen durch Zersetzungen, wobei sich Niederschläge bilden, zu bestimmen, beruhen hiernach auf einem unrichtigen Princip; alle Verfahren, quantitative Bestimmungen auf die Färbung von Flüssigkeiten zu basiren, in welchen auch farblose Salze vorhanden sind, seien fehlerhaft; und der Satz, dafs stets die stärkste Säure sich mit der stärksten

Base verbinde, und die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen seien unrichtig.

Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

Als Beiträge zur Beantwortung der Frage über die wechselseitige Zersetzung der Salze in Lösungen sind noch folgende Mittheilungen gemacht worden; die darin angeführten Thatsachen entscheiden indessen in der Hauptsache — ob, wenn in der Mischung von zwei Salzlösungen Alles gelöst bleibt, stets eine dem Gesetz der chemischen Massen entsprechende partiale Zersetzung der Salze eintrete — Nichts.

Reynoso (1) macht aufmerksam auf die Reduction von Kupferoxydul aus Kupferoxydsalzen durch Traubenzucker, wenn zugleich essigs. Salze zugegen sind. — Schwefels. Kupferoxyd wird erst nach längerem Kochen der Lösung mit Traubenzucker unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt; ist aber der Lösung eins der essigs. Salze von Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul oder Manganoxydul beigemischt, so scheidet sich bei dem Kochen mit Traubenzucker sofort Kupferoxydul aus, zum Beweis, dafs essigs. Kupferoxyd in der Mischung der Salzlösungen gebildet wurde, das durch Traubenzucker leicht zersetzt wird. — Aus salpeters. Kupferoxyd scheidet sich bei dem Kochen der Lösung mit Traubenzucker Kupferoxydul sofort ab, wenn ein essigs. Salz zugegen ist, während bei Abwesenheit des letzteren erst nach längerem Kochen eine solche Ausscheidung eintritt. — Aus einer Mischung von essigs. Natron mit schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd krystallisirt bald essigs. Kupferoxyd. — Aus der Mischung concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und überschüssigem essigs. Natron krystallisirt bald essigs. Kupferoxyd. Aber in der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit sei Kupferchlorid neben essigs. Natron enthalten. Bei dem Kochen einer Mischung

(1) Compt. rend. XLI, 278; Instit. 1855, 277; J. pr. Chem. LXVI, 465; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 719.

Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

sehr concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und überschüssigem essigs. Natron mit Traubenzucker bildet sich Kupferchlorür, welches sich als solches abscheidet, wenn der Ueberschufs des essigs. Salzes nicht sehr bedeutend ist; bei einem grofsen Ueberschufs des essigs. Natrons wird das Kupferchlorür in dem Mafse, als es sich bildet, zersetzt, und es scheidet sich Kupferoxydul aus. Wird essigs. Natron mit überschüssigem Kupferchlorid gemischt, so bildet sich, namentlich bei dem Kochen, ein Niederschlag, welcher die Einwirkung des Traubenzuckers auf die Mischung verhindert; derselbe Niederschlag entsteht bei der Mischung des Kupferchlorids mit einem der essigs. Salze von Kali, Magnesia, Manganoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Strontian, Kobaltoxydul oder Nickeloxydul, oder bei dem Kochen von essigs. Kupferoxyd mit überschüssigem Kupferchlorid, oder bei der Mischung von Chlornatrium mit essigs. Kupferoxyd. — Bei noch so langem Kochen des essigs. Kupferoxyds mit einem selbst sehr grofsen Ueberschufs an Traubenzucker wird das Kupfer nicht vollständig ausgefällt, wohl aber bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von essigs. Natron oder Kali. — Aus einer Mischung von essigs. Kupferoxyd mit schwefels. oder salpeters. Eisenoxyd wird durch Traubenzucker kein Kupferoxydul ausgeschieden; hiernach und nach der Färbung der Flüssigkeit, welche gleich nach der Mischung die des essigs. Eisenoxyds ist, nimmt Reynoso gegenseitige Zersetzung des essigs. Kupferoxyds mit den Eisenoxydsalzen an.

C. Tissier (1) nimmt von dieser Mittheilung Anlafs, folgende Beobachtungen zu veröffentlichen. Aluminium wird durch eine Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd nicht verändert, aber durch eine Lösung von Kupferchlorid unter Abscheidung von Kupfer gelöst; letzteres tritt auch in einer mit etwas Chlornatrium versetzten

(1) Compt. rend. XLI, 862; Instit. 1855, 317.

Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd ein, zum Beweis, dafs sich in dieser Kupferchlorid bildete. Weder Alaun, noch Chlornatrium wirkt für sich in wässeriger Lösung auf Aluminium ein, aber eine Mischung beider Flüssigkeiten löst das Metall unter Wasserstoffentwicklung, zum Beweis, dafs in der Mischung Chloraluminium enthalten ist. Aus diesen und ähnlichen Versuchen, wo andere Chlor-Alkalimetalle oder entsprechende Jod- oder Bromverbindungen an der Stelle des Chlornatriums, und Sauerstoffsalze des Bleis, Silbers oder Quecksilbers an der Stelle der Kupfersalze angewendet wurden, geht eine Zersetzung der angewendeten Salze in der Lösung allerdings hervor, aber nicht, ob diese Zersetzung eine vollständige ist, oder ob sich (wenn beide ursprüngliche Salze in äquivalenten Gewichtsmengen gemischt wurden) immer vier Salze bilden, welches letztere Tissier als bewiesen betrachtet. Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

H. Rose hat eine Reihe von Untersuchungen über die Zersetzung unlöslicher Salze vermittelst der Lösungen auflöslicher Salze veröffentlicht. Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher.

Bezüglich der Zersetzung des schwefels. Baryts durch die kohlens. Alkalien fand er (1), dafs bei gewöhnlicher Temperatur der schwefels. Baryt durch die Lösungen von kohlens. Kali oder Natron fast gar nicht (nur bei langem Zusammenstehen, besonders während des Sommers, in sehr geringem Grade) zersetzt wird, und dafs die Lösungen zweifach-kohlens. Alkalien sich ebenso verhalten. Bei dem Kochen kann allerdings eine vollständige Zerlegung des schwefels. Baryts bewirkt werden, doch nur, wenn man auf 1 Aeq. schwefels. Baryt mindestens 15 Aeq. kohlens. Alkali einwirken läfst. Werden gleiche Aequivalente von schwefels. Baryt und kohlens. Alkali in wässeriger Lösung

(1) Pogg. Ann. XCIV, 481; XCV, 96; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 98; Pharm. Centr. 1855, 222; J. pr. Chem. LXIV, 381; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 581; Instit. 1855, 286.

Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher.

gekocht, so wird bei Anwendung von kohlens. Kali nur $\frac{1}{4}$, bei Anwendung von kohlens. Natron nur $\frac{1}{14}$ des schwefels. Baryts zersetzt. Vollständigere Zersetzung wird durch das sich bildende schwefels. Alkali erschwert und gehindert; schwefels. Baryt wird durch Kochen mit einer Lösung von kohlens. Alkali, Abgiefsen der Flüssigkeit, Kochen mit einer frischen Menge Lösung u. s. f. vollständig zersetzt; schwefels. Baryt bleibt bei dem Kochen mit einer Lösung, welche gleiche Gewichte von kohlens. und schwefels. Alkali enthält, unverändert. Kohlens. Baryt wird durch eine Lösung von schwefels. Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur zu schwefels. Baryt. Wird schwefels. Baryt mit kohlens. Alkali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so genügen für die vollständige Zersetzung von 1 Aeq. schwefels. Baryt 6 bis 7 Aeq. kohlens. Kali und 8 bis 9 Aeq. kohlens. Natron. Durch eine Lösung von kohlens. Ammoniak wird der schwefels. Baryt weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur zersetzt; kohlens. Baryt wird durch eine Lösung von schwefels. Ammoniak nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sehr leicht aber bei dem Kochen zu schwefels. Baryt. Durch Kochen mit Kalilösung wird der schwefels. Baryt, wenn die Kohlensäure der Luft abgeschlossen ist, nicht verändert; bei dem Schmelzen von schwefels. Baryt mit Kalihydrat tritt Zersetzung des ersteren Salzes ein, aber unter Bildung von kohlens. Baryt, da sich alsdann der Zutritt der Luft nicht vermeiden läfst. Salzsäure und Salpetersäure lösen vom krystallisirten oder vom gefällten schwefels. Baryt bei längerem Zusammenstehen bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren; bei dem Kochen löst sich etwas mehr, und die Flüssigkeit giebt dann sowohl mit verdünnter Chlorbaryumlösung, als auch mit verdünnter Schwefelsäure Trübung. Schwefels. Strontian löst sich bei dem Zusammenstehen mit Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend, dafs das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und auch mit einer Lösung von Chlorstrontium einen geringen

Niederschlag giebt. Schwefels. Kalk giebt mit Salzsäure kalt behandelt eine Flüssigkeit, in welcher verdünnte Schwefelsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag, Chlorcalcium aber keine Trübung hervorbringt; dieselben Erscheinungen zeigen sich bei der durch Kochen erhaltenen Flüssigkeit. Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher.

Das Verhalten des schwefels. Strontians und des schwefels. Kalks gegen kohlens. Alkalien (1) ist ein anderes, als das des schwefels. Baryts. Die beiden ersteren Salze werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Lösungen der einfach- und der zweifach-kohlens. Alkalien vollständig zersetzt, und diese Zersetzung findet auch statt, wenn man zu den Lösungen bedeutende Mengen von schwefels. Alkali hinzufügt. Durch Kochen wird die Zersetzung beschleunigt. Der schwefels. Strontian erfordert eine längere Zeit zur vollständigen Zersetzung durch die kohlens. Alkalien, als der schwefels. Kalk. Auch die Lösung des kohlens. Ammoniaks bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung des schwefels. Strontians und des schwefels. Kalks. Ueber Anwendungen dieser Resultate für die analytische Chemie vgl. den Bericht über letztere. — Durch die Lösungen der schwefels. Alkalien erfolgte keine Zersetzung des kohlens. Strontians und des kohlens. Kalks, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei dem Kochen. Auch die Lösung des schwefels. Ammoniaks verändert nicht die beiden genannten kohlens. Erden bei gewöhnlicher Temperatur, aber bei dem Erhitzen geht die Zersetzung mit Leichtigkeit vor sich.

In einer anderen Abhandlung (2) theilt Rose noch folgende Resultate mit:

Schwefels. Bleioxyd wird bei Einwirkung der Lösungen

(1) Pogg. Ann. XCV, 284; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 271; J. pr. Chem. LXV, 316; Pharm. Centr. 1855, 504; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 72. — (2) Pogg. Ann. XCV, 426; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 388; Pharm. Centr. 1855, 583; J. pr. Chem. LXVI, 166; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 76; Instit. 1855, 432.

Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher.

von einfach- und von zweifach-kohlens. Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlens. Bleioxyd; die Lösungen der einfach-kohlens. Alkalien, nicht die der zweifach-kohlens., lösen dabei etwas Bleioxyd auf. Kohlens. Bleioxyd wird weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei dem Kochen durch Lösungen schwefels. Alkalien zu schwefels. Bleioxyd.

Chroms. Baryt wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einfach-kohlens. Alkalien zersetzt; wird die gelbe Flüssigkeit abgegossen und durch frische Lösung von kohlens. Alkali ersetzt, und dieses mehrmals wiederholt, so kann eine vollständige Umwandlung des chroms. Baryts zu kohlens. Baryt erlangt werden. Weit leichter und sehr schnell gelingt dieses bei dem Kochen mit einer Lösung von überschüssigem kohlens. Alkali. Bei dem Kochen äquivalenter Mengen von chroms. Baryt und kohlens. Natron mit Wasser wird $\frac{1}{4}$ des ersteren zersetzt; nach dem Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen von chroms. Baryt und kohlens. Natron und Behandeln der Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur war nur $\frac{1}{21}$ des ersteren Salzes zersetzt. Die Zersetzung des chroms. Baryts durch Lösungen kohlens. Alkalien wird, selbst bei dem Kochen, vollständig verhindert, wenn den letzteren eine hinreichende Menge von einfach-chroms. Alkali zugesetzt ist. Kohlens. Baryt wird vollständig zu chroms. Baryt umgewandelt, wenn ersterer mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von einfach-chroms. Alkali behandelt wird.

Selens. Baryt wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlens. Alkali leicht und vollständig zersetzt. Der selens. Baryt ist indessen auch in Wasser etwas löslich, und noch mehr in verdünnten Säuren.

Auch oxals. Kalk wird durch Lösungen kohlens. Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; doch tritt vollständige Zersetzung nur dann ein, wenn die Flüssigkeit vom Ungelösten oft abgegossen und durch eine frische Lösung von kohlens. Alkali ersetzt wird. Die Zersetzung

erfolgt rasch bei dem Kochen des oxals. Kalks mit einer Lösung von kohlens. Alkali; sie wird aber, für gewöhnliche und für höhere Temperatur, vollständig verhindert, wenn der Lösung von kohlens. Kali eine hinreichende Menge von neutralem oxals. Kali zugesetzt ist. Bei Einwirkung äquivalenter Mengen von oxals. Kalk und kohlens. Kali in Wasser von gewöhnlicher Temperatur werden von dem ersteren Salze $\frac{2}{17}$, bei dem Kochen aber $\frac{5}{8}$ zu kohlens. Kalk. Kohlens. Kalk wird durch Einwirkung einer Lösung von neutralem oxals. Kali bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zu oxals. Kalk; rascher tritt diese Umwandlung bei dem Kochen ein; doch scheint es, selbst bei öfterem Abgiefsen der Flüssigkeit und Ersetzen derselben durch frische Lösung von oxals. Kali, nicht möglich zu sein, den kohlens. Kalk vollständig in oxals. umzuwandeln. Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher.

Oxals. Bleioxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlens. Alkali vollständig zu kohlens. Bleioxyd umgewandelt, von welchem sich indessen eine geringe Menge in der alkalischen Flüssigkeit löst.

Rose knüpft an diese Resultate noch einige allgemeinere Betrachtungen, namentlich in Beziehung darauf, wie die Zersetzung eines unlöslichen Salzes durch ein lösliches dadurch erschwert werden kann, dafs das neu gebildete lösliche Salz das neu erzeugte unlösliche wiederum zu zersetzen im Stande ist, und wie das öftere Abgiefsen der Lösung des neu entstandenen Salzes und Ersetzung derselben durch eine frische Lösung des zersetzenden Salzes wirkt. Aber auch bei Anwendung des letzteren Verfahrens lassen sich mehrere unlösliche Salze, namentlich phosphors. Salze, durch kohlens. Alkalien nicht vollständig zersetzen. — Er bespricht ferner den Einflufs einer, wenn auch nur sehr geringen Löslichkeit, und dafs Salze, die nur etwas löslich sind, durch eine äquivalente Menge des kohlens. Alkalis fast, wenn auch nicht ganz vollständig zersetzt werden, und dafs ein nur kleiner Ueberschufs des kohlens. Alkalis hier schon die vollständige Zersetzung bedingt.

Gas-absorption.

Bunsen (1) hat mittelst eines von ihm construirten Absorptiometers für eine gröfsere Anzahl von Gasen die Volumina gemessen, welche von Wasser bei verschiedenen Temperaturen absorbirt werden, sei es, dafs diese Gase einzeln oder mit einander gemischt der Absorptionsflüssigkeit dargeboten werden. Das Instrument bestand aus einer calibrirten Röhre, in welche man zuerst die Gase, und hierauf das Wasser über Quecksilber eintreten lassen konnte, ferner aus einem umgebenden weiteren Rohr, so dafs zur Herstellung einer constanten Temperatur die Absorptionsröhre mit einem Wassermantel umschlossen werden konnte, in welchen ein Thermometer tauchte und durch welchen die Beobachtung der Volumina und der Druckhöhen bewerkstelligt werden konnte. Die letzteren konnten überdiefs mittelst einer am Fufse des weiteren Rohres angebrachten Abflufsröhre und einer von dieser senkrecht aufwärts gehenden Füllröhre regulirt werden. Bezüglich des Details des Apparates verweisen wir auf die Abhandlung selbst, da jenes nur mittelst der beigegebenen Abbildung verständlich wird.

Die auf 0° und $0^m,760$ Quecksilberdruck reducirten Gasvolumina, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck $0^m,760$ absorbirt werden, nennt Bunsen *Absorptionscoëfficienten*. Die Formel, welche der genannte Forscher zur Berechnung dieser Coëfficienten anwendet, gründet sich auf das bekannte, von Henry aufgestellte Gesetz der Gasabsorption, wonach die absorbirten Gasmengen unter sonst gleichen Umständen dem Drucke einfach proportional sind, also bei gegebener Temperatur und Flüssigkeitsmenge die absorbirten Volumina unter allen Pressungen gleich bleiben. Dafs bei Anwendung verschiedener Druckkräfte bei demselben Gase auf diese Weise

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 1; Phil. Mag. [4] IX, 116 u. 181; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 145; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 496; Arch. ph. nat. XXVIII, 285.

übereinstimmende Coëfficienten erhalten wurden, ist als eine werthvolle Bestätigung des Henry'schen Gesetzes anzusehen. Bezeichnen V und V' die auf 0° reducirten Volumina eines Gases vor und nach der Absorption, P und P' die entsprechenden Druckkräfte, so ist die bei dem Drucke P' absorbirte Gasmenge $= \frac{VP}{0,760} - \frac{V'P'}{0,760}$. Um diese auf den Normaldruck 0m,760 zu reduciren, hat man mit $\frac{0,760}{P'}$ zu multipliciren, und war das absorbirende Flüssigkeitsvolumen = h, so ist die von der Flüssigkeitseinheit absorbirte Menge oder der Absorptionscoëfficient :

Gas-absorption.

$$\alpha = \frac{1}{h}\left\{\frac{VP}{P'} - V'\right\}$$

Wir lassen hier die Absorptionscoëfficienten einiger Gase für Wasser und Alkohol für Temperaturintervalle von 5 zu 5 Graden folgen, indem wir Bemerkungen über die einzelnen Gase, soweit diese erforderlich sind, sowie die Interpolationsformeln, nach welchen die Absorptionscoëfficienten von Grad zu Grad berechnet wurden, nachstellen. Die Bestimmungen der Coëfficienten wurden für Stickstoffgas, Wasserstoffgas, Aethylgas, Kohlenoxydgas, Grubengas, Methylgas, ölbildendes Gas, Kohlensäure, Sauerstoffgas, atmosphärische Luft in Wasser unter Bunsen's Leitung zum gröfseren Theil von dem nun verstorbenen Pauli, für schweflige Säure, Chlor und Schwefelwasserstoff in Wasser von Schönfeld (1), für Wasserstoffgas, Grubengas, ölbildendes Gas, Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Stickstoffgas, Stickstoffoxydulgas, Stickstoffoxydgas, Schwefelwasserstoffgas und schweflige Säure in Alkohol, sowie für Stickstoffoxydgas in Wasser von Carius (2) ausgeführt.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 1. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 433.

Gas-absorption.

1) Stickstoffgas

t	Wasser	Alkohol
0°	0,02035	0,12634
5	0,01794	0,12476
10	0,01607	0,12276
15	0,01478	0,12142
20	0,01403	0,12038
25	—	0,11964

2) Wasserstoffgas

t	Wasser	Alkohol
0°	0,0193 (0°–25°)	0,06925
5		0,06853
10		0,06786
15		0,06725
20		0,06668
25		0,06616

3) Sauerstoffgas

t	Wasser	Alkohol
0°	0,04114	0,28397 (0°–20°)
5	0,03628	
10	0,03250	
15	0,02989	
20	0,02838	

4) Atmosphärische Luft

t	Wasser
0°	0,02471
5	0,02179
10	0,01953
15	0,01795
20	0,01704

5) Kohlenoxydgas

t	Wasser	Alkohol
0°	0,032874	0,20443 (0°–20°)
5	0,029203	
10	0,026353	
15	0,024324	
20	0,023116	

6) Kohlensäure

t	Wasser	Alkohol
0°	1,7967	4,3295
5	1,4497	3,8908
10	1,1847	3,5140
15	1,0020	3,1993
20	0,9014	2,9465
25	—	2,7558

7) Grubengas

t	Wasser	Alkohol
0°	0,05449	0,52259
5	0,04885	0,50861
10	0,04372	0,49535
15	0,03909	0,48280
20	0,03499	0,47096
25	—	0,45982

8) Oelbildendes Gas

t	Wasser	Alkohol
0°	0,2563	3,5950
5	0,2153	3,3284
10	0,1837	3,0859
15	0,1615	2,8825
20	0,1488	2,7131
25	—	2,5778

9) Stickoxydulgas

t	Wasser	Alkohol
0°	1,3052	4,1780
5	1,0954	3,8442
10	0,9196	3,5408
15	0,7778	3,2678
20	0,6700	3,0253
25	0,5962	2,8133

10) Stickoxydgas

t	Alkohol
0°	0,31606
5	0,29985
10	0,28609
15	0,27478
20	0,26592
25	0,25951

11) Chlorgas

t	Wasser
10°	2,5852
15	2,3681
20	2,1565
25	1,9504
30	1,7499
35	1,5550
40	1,3655

Gas-absorption.

12) Schweflige Säure

t	Wasser mit Gas	Wasser	t	Alkohol mit Gas Volumen	Alkohol mit Gas Dichte	Alkohol
0°	68,861	79,789	0°	216,40	1,1194	327,80
5	59,816	67,485	5	175,76	1,0558	251,24
10	51,383	56,647	10	142,22	1,0042	190,02
15	43,564	47,276	15	115,78	0,9658	144,13
20	36,206	39,374	20	96,44	0,9404	113,56
25	30,766	32,786	25	84,20	0,9277	98,33
30	25,819	27,161	—	—	—	—
35	21,284	22,489	—	—	—	—
40	17,013	18,766	—	—	—	—

Für die schweflige Säure wurde bestimmt, sowohl wie viel Gas in 1 Vol. mit Gas gesättigter Flüssigkeit absorbirt ist, als auch, wie viel Gas durch 1 Vol. reiner Flüssigkeit absorbirt wird.

13) Schwefelwasserstoff t	Wasser	Alkohol	14) Aethylgas t	Wasser	15) Methylgas t	Wasser
0°	4,3706	17,891	0°	0,03147	0°	0,0871
5	3,9652	14,776	5	0,02689	5	0,0720
10	3,5858	11,992	10	0,02355	10	0,0599
15	3,2326	9,539	15	0,02147	15	0,0508
20	2,9053	7,415	20	0,02065	20	0,0447
25	2,6041	5,623	—	—	—	—
30	2,3290	—	—	—	—	—
35	2,0799	—	—	—	—	—
40	1,8569	—	—	—	—	—

Nur bei der Absorption von Wasserstoffgas in Wasser, sowie bei der von Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas in Alkohol, erschien der Absorptionscoëfficient von der Temperatur unabhängig; in allen übrigen Fällen nahm er mit steigender Temperatur ab, jedoch nicht in einfachem Verhältnifs der Temperaturzunahmen, daher dreigliederige Interpolationsformeln von der Form :

$$c = A + Bt + Ct^2$$

angewendet werden mufsten, um die Beobachtungen mit hinlänglicher Annäherung wiederzugeben. Es folgen hier die Werthe der Coëfficienten A, B und C für die obigen Gase und gültig innerhalb der beistehenden Temperaturintervalle :

Gas-absorption.

Gase	Temperaturgrenzen	In Wasser A	In Wasser B	In Wasser C
Stickstoffgas	0°-20°	+ 0,020846	—0,00053887	+0,000011156
Wasserstoffgas	0 -25	+ 0,0193	—	—
Sauerstoffgas	0 -20	+ 0,41150	—0,00108986	+0,000022568
Atmosph. Luft	0 -20	+ 0,247064	—0,000654358	+0,0000135469
Kohlenoxydgas	0 -20	+ 0,032874	—0,00081632	+0,000016421
Kohlensäure	0 -20	+ 1,7967	—0,07761	+0,0016424
Grubengas .	0 -20	+ 0,05449	—0,0011807	+0,000010278
Oelbildendes G.	0 -20	+ 0,25629	—0,00913631	+0,000188108
Stickoxydulgas	0 -25	+ 1,30521	—0,0453620	+0,00068430
Chlorgas	10 -40	+ 3,0361	—0,046196	+0,0001107
Schweflige Säure . .	0 -20	+79,789	—2,6077	+0,029349
	20 -40	+75,182	—2,1716	+0,01903
Schwefelwasserstoffgas	0 -40	+ 4,3706	—0,083687	+0,0005213
Aethylgas .	0 -20	+ 0,031474	—0,0010449	+0,000025066
Methylgas .	0 -20	+ 0,0871	—0,0033242	+0,0000603

Gase	Temperaturgrenzen	In Alkohol A	In Alkohol B	In Alkohol C
Stickstoffgas .	0°-25°	+ 0,126338	— 0,0004180	+0,0000060
Wasserstoffgas	0 -25	+ 0,06925	— 0,0001487	+0,0000010
Sauerstoffgas .	0 -25	+ 0,28397	—	—
Kohlenoxydgas	0 -25	+ 0,20443	—	—
Kohlensäure	0 -25	+ 4,32955	— 0,093950	+0,0012400
Grubengas .	0 -25	+ 0,522586	— 0,0028655	+0,0000142
OelbildendesGas	0 -25	+ 3,594984	— 0,0577162	+0,0006812
Stickoxydulgas	0 -25	+ 4,17805	— 0,0698160	+0,0006090
Stickoxydgas .	0 -25	+ 0,31606	— 0,0034870	+0,0000490
Schwefligs. Gas	0 -25	+327,798	—16,84370	+0,806600
Schwefelwasserstoffgas . .	0 -25	+ 17,891	— 0,655980	+0,0066100

Die Absorptionsversuche mit reinem Sauerstoffgas über Wasser gelangen nicht, weil sich die im Quecksilber aufgelösten Metalle oxydirten und das Absorptionswasser sich beim Schütteln trübte. Bunsen bestimmte daher den Absorptionscoëfficient des Sauerstoffgases indirect durch Einleiten von atmosphärischer Luft, welche von Kohlensäure und Ammoniak völlig befreit war, in ausgekochtes Wasser. Sind α und β die Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffgases und Stickstoffgases, O und N die in der Luft enthaltenen Antheile beider Gase, V das unter dem Druck P

absorbirte Volum der Luft, so sind die unter demselben Druck absorbirten Mengen der einzelnen Gase : Gas-absorption.

$$V_o = \frac{\alpha\, P . O . V}{0{,}760\,(N + O)} \qquad V_n = \frac{\beta\, P\, N\, V}{0{,}760\,(N + O)}$$

also durch Division $\alpha = \beta \, . \, \frac{N \, . \, V_o}{O \, . \, V_n}$. Das Verhältnifs $\frac{N}{O} = \frac{0{,}7904}{0{,}2096}$ ist bekannt, ebenso der Absorptionscoëfficient des Stickstoffgases; die Bestimmung von α ist also nur noch abhängig von der Messung des Verhältnisses $\frac{V_o}{V_n}$, in welchem die beiden Gase von Wasser aufgenommen wurden. Dieses fand Bunsen nach einer von Baumert (1) beschriebenen Methode bei Temperaturen zwischen 1^0 und 23^0 constant $= \frac{34{,}91}{65{,}09}$ und danach: $\alpha = 2{,}0225\,\beta$, sowie den Absorptionscoëfficienten der atmosphärischen Luft $c = 0{,}2096\,\alpha + 0{,}7904\,\beta$.

Die Coëfficienten der schwefligen Säure, des Chlors und Schwefelwasserstoffs in Wasser hat Schönfeld nicht mittelst des Absorptiometers, sondern auf chemischem Wege bestimmt. Die vom Wasser aufgenommene schweflige Säure titrirte er nach vorgenommener Verdünnung mittelst einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Das Volum des Wassers ändert sich bei dieser starken Absorption so merklich, dafs dieser Umstand berücksichtigt werden mufste. Das spec. Gewicht der gesättigten Lösung ergab sich :

0°	10°	20°	40°
1,06091	1,05472	1,02386	0,95548

Die absorptiometrischen Bestimmungen für Chlor konnten erst mit 11° beginnen, da das Chlor unter 10° bekanntlich Chlorhydrat bildet. Die Titrirung des gesättigten Chlorwassers geschah mittelst Zersetzung von Jodkaliumlösung und Bestimmung des ausgeschiedenen äquivalenten Jods.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 1.

Gas-absorption.

Das Schwefelwasserstoffgas wurde mittelst Gewichtsanalyse bestimmt, indem es mit Kupferchlorid gefällt, das Schwefelkupfer oxydirt und die Schwefelsäure als schwefels. Baryt gewogen wurde.

Was die in den vorbeschriebenen Versuchen enthaltene Bestätigung des Henry'schen Absorptionsgesetzes betrifft, so bewegten sich zwar die directen Bestimmungen mit einem Gase nur zwischen sehr engen Grenzen des Druckes; allein die von Bunsen aus demselben Gesetze abgeleiteten Formeln für die Absorption von Gasgemengen stimmten ebenfalls gut mit den Versuchen, bei welchen, ohne Abänderung des Apparates und ohne an Genauigkeit zu viel zu verlieren, weit gröfsere Variirung des Druckes stattfinden konnte. Bei Gemengen von Wasserstoff und Kohlensäure ging der Absorptionsdruck des letzteren Gases bis zu 1 pC. der atmosphärischen Pressung herab. Auch Schönfeld hat derartige Bestätigungen mit Gemengen aus schwefliger Säure und Wasserstoffgas, sowie aus schwefliger Säure und Kohlensäure gegeben, sowie die Versuche von Carius mit Gemengen aus Kohlenoxydgas und Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Grubengas, aus Kohlensäure und Wasserstoffgas, schwefliger Säure und Wasserstoffgas, sowie endlich mit einem Gemenge aus drei Gasen, nämlich Kohlenoxydgas, Grubengas und Wasserstoffgas, die Gültigkeit desselben Gesetzes für die Absorptionen durch Alkohol dargethan haben.

Namentlich die Versuche mit den Gemengen aus schwefliger Säure mit Wasserstoffgas oder Kohlensäure bieten ein besonderes Interesse, insofern das Henry'sche Gesetz sich in diesem Falle noch bis zu der Temperatur in voller Strenge bewährte, bei welcher die schweflige Säure mit dem Wasser eine Verbindung zu festem Hydrat eingeht. — Die Versuche, welche Roscoe (1) mit durch Electrolyse gewonnenen Gemengen aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff, sowie mit Gemengen aus Chlor und dem doppelten

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 357; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 14.

bis vierfachen Volum Kohlensäure bei Temperaturen zwischen 13° und 78° anstellte, ergaben dagegen bedeutende Abweichungen von jenem Gesetze. Bei den ersteren Gemengen, wo auf dem Chlor nur die Hälfte der nicht weit von der atmosphärischen Pressung abliegenden Druckkräfte lastete, war die absorbirte Chlormenge etwa um $\frac{1}{8}$ gröſser, als sich aus den Schönfeld'schen Versuchen mit reinem Chlorgas berechnet. Nachdem Roscoe alle Einwände, die sich etwa aus bei der Darstellung der Gase auftretenden chemischen Verbindungen herleiten lieſsen, beseitigt hat, schlieſst er auf eine chemische Thätigkeit zwischen den bei der Absorption in Wechselwirkung tretenden Substanzen, eine Thätigkeit, welche indessen zu schwach sei, um wirklich zu einer chemischen Verbindung zu führen. Indessen kann man für die Ursache der Absorption überhaupt kaum einen andern Ausdruck finden, so daſs eine weitere Erklärung in obigen Worten nicht zu suchen ist. Die Thatsache der Entfernung der Absorption vom Henry'schen Gesetz unter den angeführten Umständen ist indessen an sich interessant genug. Es ist noch anzuführen, daſs der Ueberschuſs des absorbirten Chlors über die aus den Schönfeld'schen (für den Normaldruck von 0m,760 geltenden) Coëfficienten berechneten Werthe bei Gemengen von Chlor mit Kohlensäure sich mit steigender Temperatur nicht merklich änderte, also einen immer gröſseren Theil der gesammten absorbirten Menge ausmachte, während er bei den Gemengen aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoffgas bei allen Temperaturen (zwischen 13°,5 und 38°) nahezu den nämlichen aliquoten Theil, nämlich $\frac{1}{4}$, der gesammten absorbirten Gasmenge betrug. — Auf die Schönfeld'schen Coëfficienten selbst hat übrigens die Abweichung von dem Henry'schen Gesetz wohl nur einen geringen Einfluſs, da sie wahrscheinlich sämmtlich bei Druckkräften bestimmt wurden, welche von dem Normaldruck von 0m,760 nur wenig abwichen. — Es darf schlieſslich nicht unerwähnt bleiben, daſs es bereits Saussure bekannt

Gas-absorption.

war, dafs manche Gase, insbesondere solche, welche sich mit Wasserdämpfen verbinden, wie z. B. trockenes salzs. Gas, bei der Absorption dem Henry'schen Gesetze nicht folgen, sondern Abweichungen in dem Sinne zeigen, wie sie Roscoe für das Chlorgas nachgewiesen hat.

Sauerstoff. D. Müller (1) schlägt vor, Sauerstoff im Grofsen durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser, namentlich aber von Chlor auf Wasserdampf bei höherer Temperatur darzustellen (seiner Aussage nach soll die Zersetzung des Wassers durch Chlor schon bei 120° stattfinden) und durch Waschen mit Wasser von der gebildeten Salzsäure zu befreien.

Ozon. Nach Houzeau (2) ist der aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäurehydrat bei niedrigerer Temperatur (unter 75°) entwickelte Sauerstoff von dem gewöhnlichen verschieden; er bildet ein farbloses, stark riechendes, nach Hummern schmeckendes Gas, entfärbt blaues Lackmuspapier rasch, oxydirt Metalle (namentlich auch das Silber), wandelt Ammoniak zu salpeters. Ammoniak um (3), bedingt sofortige Verbrennung des an der Luft nicht von selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgases, zersetzt das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod und den Chlorwasserstoff unter Ausscheidung von Chlor, und wird durch die Einwirkung von Sonnenlicht oder durch Erhitzen auf 75° zu gewöhnlichem Sauerstoff umgewandelt. Houzeau benennt die von ihm untersuchte Modification des Sauerstoffs als »Sauerstoff im Entstehungszustand«; sie ist dieselbe, welche bisher als

(1) Compt. rend. XL, 906; J. pr. Chem. LXV, 320. — (2) Compt. rend. XL, 947; J. pharm. [3] XXVII, 413; Arch. ph. nat. XXIX, 253; J. pr. Chem. LXV, 499; Pogg. Ann. XCV, 484; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 118; Pharm. Centr. 1855, 398; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 237. — (3) Die Entdeckung der Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak durch activen Sauerstoff wird durch Boussingault (Ann. ch. phys. [3] XLVI, 9) u. a. Houzeau beigelegt; diese Bildung von Salpetersäure durch das s. g. Ozon war indefs schon früher allgemein bekannt (vgl. Jahresber. f. 1853, 315).

activer Sauerstoff, oder als Ozon oder ozonisirter Sauerstoff bezeichnet wurde. Auch Houzeau's Betrachtungen darüber, ob der Sauerstoff in einzelnen Verbindungen mit den Eigenschaften dieser Modification enthalten sei, sind ganz die schon seit längerer Zeit durch Schönbein aufgestellten (vgl. S. 267). Ozon.

Nach Bertazzi (1) hat der aus mangans. Kali mittelst verdünnter Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, entwickelte Sauerstoff dieselben Eigenschaften, wie der aus Baryumhyperoxyd entwickelte. Nach Schönbein (2) wirkt auch der aus Silberhyperoxyd (durch Einwirkung ozonhaltiger Luft auf Silber dargestellt) und Schwefelsäurehydrat in der Kälte entwickelte Sauerstoff (namentlich wenn das Hyperoxyd sehr fein gepulvert und mit einem großen Ueberschuſs von Schwefelsäure zusammengebracht war), wie ozonhaltige Luft, enthält indeſs stets nur wenig von dem in die active Modification übergeführten Sauerstoff. Nach einer andern Mittheilung Schönbein's (3) ist auch der aus sauerstoffhaltigen Substanzen (Bleihyperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, chlors. Salzen u. a.) durch Erhitzen dargestellte Sauerstoff ozonhaltig, zwar nur in sehr geringem Grade, aber doch hinreichend, um Guajactinctur und feuchten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen.

Versuche über den als Ozon benannten Körper, welche vor einigen Jahren von Baumert (4) angestellt wurden, hatten schlieſsen lassen, daſs unter dieser Benennung zwei ähnlich wirkende Körper zusammengeworfen wurden : die durch Einwirkung electrischer Funken auf reinen Sauerstoff entstehende active Modification des letzteren, und die bei der Electrolyse von Wasser sich bildende ähnliche Substanz, welche nach jenen Versuchen als ein Wasserstoffhyperoxyd HO_3 betrachtet wurde. Nach neueren Versuchen von

(1) Cimento II, 291. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 280. — (3) J. pr. Chem. LXVI, 286. — (4) Jahresber. f. 1853, 318.

Ozon. Andrews (1) ist auch das durch Electrolyse des Wassers dargestellte Ozon nur eine Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs, und enthält dasselbe keinen Wasserstoff. Andrews hat bei dieser Untersuchung zwei Versuchsmethoden befolgt. Die eine ist im Wesentlichen die von Baumert angewendete : das getrocknete Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und s. g. Ozon, das sich bei der Electrolyse von Wasser entwickelt, durch einen mit Jodkaliumlösung gefüllten Apparat und dann, um verdunstetes Wasser zurückzuhalten, durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Apparat zu leiten; die Gewichtszunahme beider Apparate gab das Gewicht des aufgenommenen Ozons an, und die Bestimmung des frei gemachten Jods lehrte die ihm äquivalente Menge Sauerstoff kennen. Andrews erinnert, dafs der electrolytisch entwickelte Sauerstoff, wenn nicht sehr grofse Vorsicht angewendet wird, stets von einer kleinen aber bemerkbaren Menge Kohlensäure begleitet sei, welche durch das in neutraler Jodkaliumlösung frei werdende Kali absorbirt werde; er versetzte defshalb die Jodkaliumlösung, durch welche das ozonhaltige Sauerstoffgas geleitet werden sollte, mit etwas Salzsäure. In fünf Versuchen, wo im Ganzen 29 Liter electrolytisch entwickelten ozonhaltigen Sauerstoffs angewendet wurden, betrug die Gewichtszunahme der Apparate (also das Gewicht des in jenem Gas enthaltenen Ozons) im Ganzen 0,1179 Grm., und die Menge des dem ausgeschiedenen Jod äquivalenten Sauerstoffs genau dasselbe, nämlich 0,1178 Grm. Hiernach besteht das im electrolytisch entwickelten Sauerstoff enthaltene Ozon ganz aus Sauerstoff. — Dasselbe Resultat ergab sich in einer zweiten Versuchsreihe, wo Andrews fand, dafs bei der Umwandlung des auf electrolytischem Wege dargestellten ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen kein Wasser zum Vorschein kommt;

(1) Chem. Gaz. 1855, 339; Phil. Mag. [4] X, 455; Pharm. J. Trans. XV, 183; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 371; Chem. Centr. 1856, 81; J. pr. Chem. LXVII, 494; Arch. ph. nat. XXXI, 255; Instit. 1856, 163; ausführlich Phil. Trans. 1856.

grofse Mengen solchen Sauerstoffs, welche 38 bis 27 Milligramm Ozon enthielten, gaben bei der Einwirkung von Hitze kein Wasser, sofern weder mit Schwefelsäure noch mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Apparate, durch welche das erhitzt gewesene Gas geleitet wurde, an Gewicht zunahmen. — Andrews bestätigte ferner, dafs bei Einwirkung electrischer Funken auf reines und trockenes Sauerstoffgas Ozon gebildet wird. Er verglich die Eigenschaften des auf verschiedene Art dargestellten Ozons, und fand sie ganz übereinstimmend. Ozon, auf welche Art es dargestellt sei, wird bei 237° zu gewöhnlichem Sauerstoff umgewandelt, und auch durch Ueberleiten über Manganhyperoxyd, ohne dafs dabei Wasser entsteht; es wird nicht durch Wasser absorbirt, aber bei gehöriger Verdünnung mit anderen Gasen durch Schütteln mit einer grofsen Menge Wasser umgewandelt (ebenso durch Schütteln mit einer genügenden Menge Kalk- oder Barytwasser); es hat stets denselben Geruch, bleicht Lackmus ohne es vorher zu röthen, oxydirt stets dieselben Körper u. s. w. Andrews schliefst, dafs das Ozon, auf welche Weise dargestellt, immer éine und dieselbe Substanz, und zwar Sauerstoff in einem allotropischen Zustand, ist. Ozon.

Ueber die Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen vgl. auch S. 267.

Bei der Electrolyse von Wasser, welches Kali aufgelöst enthielt, hatte Schönbein an dem sich entwickelnden Sauerstoff nur bisweilen die auf einem Ozongehalt beruhenden Eigenschaften wahrgenommen. G. Osann (1) fand jetzt auch das bei der Electrolyse von wässerigem Natron entwickelte Sauerstoffgas frei von Ozon; ferner, dafs platinirtes Platin, welches als positives Polende in Kalilösung sich befunden hatte, bei nachheriger Berührung mit Jodkalium aus diesem kein Jod frei macht. Er bringt damit, dafs der bei Zersetzung von alkalihaltigem Wasser

(1) Pogg. Ann. XCVI, 498; J. pr. Chem. LXVI, 102.

Ozon. entwickelte Sauerstoff nicht die active Modification desselben enthält, die Thatsachen in Verbindung, dafs Eisen, als positives Polende in Kalilösung eintauchend, nicht oxydirt wird, und dafs sich überhaupt Eisen unter Kalilösung aufbewahrt blank erhält.

Schönbein (1) hat vor einigen Jahren gezeigt, dafs Terpentinöl, Leinöl, Alkohol, Aether u. a. die Fähigkeit haben, den Sauerstoff zu rascherer Oxydation anderer Substanzen zu disponiren oder in den activen Zustand überzuführen; so z. B. zu bewirken, dafs Indigolösung entfärbt wird, Eisenoxydulsalze in Oxydsalze übergeführt werden, u. s. w. Damit identische oder sehr verwandte Thatsachen hat jetzt Kuhlmann (2) mitgetheilt. Auch er hat gefunden, dafs flüchtige Oele, namentlich Terpentinöl, durch Berührung mit sauerstoffhaltiger Luft die Eigenschaft erlangen, schweflige Säure in wässeriger Lösung rasch zu Schwefelsäure umzuwandeln, Bleiglätte bei dem Erwärmen zu braunem Bleihyperoxyd zu oxydiren u. a.; dafs in einer mit den Dämpfen von Terpentinöl erfüllten Atmosphäre die feuchte gasförmige schweflige Säure bald zu Schwefelsäure wird; dafs Oxydulhydrate von Eisen, Zinn und Mangan bei dem Schütteln mit der Luft ausgesetzt gewesenem Terpentinöl sich höher oxydiren, und eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul unter diesen Umständen basisches schwefels. Eisenoxyd ausscheidet. — In einer zweiten Mittheilung (3) führt Kuhlmann auch an, dafs bei Einwirkung von Luft und Terpentinöl oder mehreren anderen flüchtigen Oelen, Nufsöl, Alkohol oder Aether Indigolösung entfärbt und andere Oxydationswirkungen hervorgebracht werden, welche Schönbein bereits wahrgenommen hatte; auch die Einwirkung des Zinks auf wässerige schweflige Säure, und das entfärbende Vermögen der so behandelten

(1) Jahresber. f. 1851, 297. — (2) Compt. rend. XLI, 470; Instit. 1855, 339. — (3) Compt. rend. XLI, 588; Instit. 1855, 356; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 881.

Säure gegen Indigolösung, bespricht Kuhlmann, ohne der von Schönbein über denselben Gegenstand bereits früher erlangten Resultate (1) zu erwähnen. Ozon.

Schönbein (2) hat, zur Vervollständigung seiner früheren Angaben, mitgetheilt, dafs Terpentinöl, welches Sauerstoff aufgenommen hat, dünne Flecken von metallischem Arsen durch Oxydation zum Verschwinden bringt, nicht aber Flecken von metallischem Antimon. Auch Aether, welcher mit Luft in Berührung ist, oxydirt, doch langsamer, Arsen zu Arsensäure; kräftiger wirkt der bei der Verbrennung des Aetherdampfs an einer glühenden Platinspirale sich bildende Dunst.

Beobachtungen über den Ozongehalt der Luft hat Berigny (3) zu Versailles angestellt; Schiefferdecker (4) hat über die vom Vereine für wissenschaftliche Heilkunde in Königsberg angestellten Beobachtungen über den Ozongehalt der Atmosphäre berichtet.

Es ist seit langer Zeit bekannt (5), dafs aufser dem Platin noch andere Metalle, und noch viele Oxyde das Vermögen haben, in den Dämpfen von Aether, Alkohol u. a. fortzuglühen und eine Verbrennung dieser Substanzen zu unterhalten. J. E. Ashby (6) hat eine Anzahl Oxyde auf dieses Vermögen, die Verbrennung der Dämpfe von Holzgeist und Weingeist zu unterhalten, geprüft, und glaubt, dafs dasselbe in besonders hohem Grade den Oxyden R_2O_3 zukomme. Beobachtungen über das Fortglühen von Kupferdraht im Weingeistdampf, — welches dann ein dauerndes sei, wenn der Draht im Beginne des Glühens mit Verbrennung.

(1) Jahresber. f. 1853, 312 f. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 272. — (3) Compt. rend. XLI, 426; Instit. 1855, 325; Arch. ph. nat. XXX, 156. — (4) Wien. Acad. Ber. XVII, 191; Pharm. Centr. 1855, 812. — (5) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 538 f. u. 558 f. — (6) London R. Soc. Proc. VII, 322; Chem. Gaz. 1855, 195; Phil. Mag. [4] X, 52; Instit. 1855, 420; J. pr. Chem. LXVII, 6.

einem Stückchen Coaks in Berührung gewesen sei — hat Reinsch (1) mitgetheilt.

Wasserstoff. Faraday (2) hatte früher beobachtet, dafs Wasserstoffgas, durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisens dargestellt, bei dem Aufleiten auf Platinschwamm unter Zutritt atmosphärischer Luft das Erglühen des Platins nicht bewirkt; die Ursache dieser Erscheinung war von Einigen in Verunreinigungen des auf diese Art dargestellten Wasserstoffgases, von Andern in der Existenz einer von dem gewöhnlichen Wasserstoffgas verschiedenen Modification desselben gesucht worden. Baudrimont (3) hat jetzt gefunden, dafs der durch Zersetzen von Wasser mittelst glühenden (reineren?) Eisens dargestellte Wasserstoff den Platinschwamm allerdings zum Erglühen zu bringen vermag.

G. Osann hat seine Mittheilungen (4) über einen activen Zustand des Wasserstoffgases, in welchem dasselbe kräftigere Reductionswirkungen auszuüben im Stande sei, fortgesetzt. Er erinnert zuerst (5) nochmals daran, dafs Kohle oder (in schwächerem Grade) platinirtes Platin, an welchem sich bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelte, nachher in Lösung von Silbersalzen (namentlich von schwefels. Silberoxyd) die Reduction und Abscheidung von Silber bewirkt. Bei dem Durchleiten von electrolytisch (aus verdünnter Schwefelsäure) entwickeltem Wasserstoffgas durch eine Lösung von schwefels. Silberoxyd beobachtete er eine allmälige Ausscheidung von reducirtem Silber, während mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas eine solche Reduction nicht hervorbrachte. Er fand später (6), dafs zur

(1) N. Jahrb. Pharm. III, 249; Pharm. Centr. 1855, 927. — (2) Pogg. Ann. XXXIII, 149. — (3) Compt. rend. XLI, 177; Instit. 1855, 279; Pogg. Ann. XCVI, 351; J. pr. Chem. LXVII, 187; Phil. Mag. [4] X, 231. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 316; f. 1854, 286 f. — (5) Pogg. Ann. XCV, 311. — (6) Pogg. Ann. XCV, 315. Zusammenstellung der Eigenschaften des auf galvanischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff- und Wasserstoffgases Pogg. Ann. XCVI, 498; J. pr. Chem. LXVI, 102.

Erkennung der activen Modification des Wasserstoffs, die er Ozon-Wasserstoff zu nennen vorschlägt, eine Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium, welche durch die Einwirkung jener Modification gebläut wird, ein sehr empfindliches Mittel sei.

Einen galvanischen Wasserzersetzungsapparat zum Gebrauche für Chemiker, welcher den Wasserstoff und den Sauerstoff bequem besonders aufsammeln läfst oder auch, wenn beide Gase nach der Mischung angezündet werden, als Knallgasgebläse in kleinerem Mafsstabe dienen kann, hat H. Buff (1) beschrieben. Wasser.

Der schon früher (2) gemachte und ausgeführte Vorschlag, bei dem Knallgasgebläse eine Explosion des ganzen Vorraths an Gasgemenge dadurch zu verhüten, dafs man das Knallgas erst durch eine Schichte Wasser streichen läfst, ehe es in das Röhrchen tritt, an dessen Mündung es entzündet wird, wo bei der Fortpflanzung der Verbrennung in das Röhrchen nur die geringe über der Wasserschichte sich befindende Menge Knallgas explodiren kann, — ist, in etwas abgeänderter Form, durch Ineichen (3) wiederholt worden.

Kremers hat seine Untersuchungen (4) über die Löslichkeit der Salze und die Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Constitution dieser Verbindungen fortgesetzt. Eine Abhandlung desselben (5) handelt über den veränderlichen Grad der zwischen Salzen und Wasser auftretenden Affinität; ein Auszug der von Kremers hier niedergelegten Betrachtungen läfst sich nicht wohl geben, und unter Hinweisung auf die Originalabhandlung müssen wir uns darauf beschränken, einige neue Bestimmungen Kremers' über

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 256; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 243. — (2) Vgl. Gehler's phys. Wörterb., neue Bearbeitung, IV, 1165. — (3) Pogg. Ann. XCV, 333; Dingl. pol. J. CXXXVII, 297; Pharm. Centr. 1855, 548. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 14. 305; f. 1853, 317; f. 1854, 294. — (5) Pogg. Ann. XCIV, 255.

Wasser. die Löslichkeit mehrerer Salze in Wasser hier aufzunehmen. Die folgenden Zahlen geben an, wieviel Theile Wasser für die Lösung Eines Gewichtstheils wasserfreien Salzes bei den angegebenen Temperaturen, bei möglichster Vermeidung der Uebersättigung der Lösungen, nothwendig sind.

KO, JO_5		BaO, JO_5		NaO, BrO_5	
+ 0°,5 :	19,02	+ 18°,5 :	3018	+ 7°,5 :	3,17
9 ,4	14,85	100	681	30 ,0	2,15
22 ,2	10,97			50 ,0	1,71
45 ,8	5,95			74 ,4	1,29
69 ,2	3,67			98 ,0	1,14

Das broms. Natron bildet auch übersättigte Lösungen, bezüglich deren Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Umständen Kremers gleichfalls einige Angaben mitgetheilt hat.

Eine andere Abhandlung von Kremers (1) verbreitet sich über die Aenderungen des Volums, welche die Lösung wasserfreier Salze in Wasser und die Verdünnung wässeriger Salzlösungen begleiten. Kremers findet die von Michel und Krafft (2) aufgestellte Behauptung, bei Verdünnung einer Salzlösung mit Wasser trete keine Contraction oder Ausdehnung ein, sondern das Volum der verdünnteren Lösung sei gleich dem der ursprünglich angewendeten + dem des zugesetzten Wassers, im Allgemeinen unrichtig; für eine grofse Zahl von Salzen, für deren Lösungen von verschiedener Concentration Kremers das spec. Gewicht bestimmte, ergab sich allerdings Contraction, sowohl für die Lösungen des wasserfreien Salzes als auch für die Verdünnung concentrirterer Lösungen. Für das spec. Gewicht der wasserfreien Salze benutzte Kremers die Angaben anderer Beobachter; für die spec. Gewichte von Salzlösungen fand er folgende Resultate (die Columne *A* giebt an, wieviel wasserfreies Salz in 100 Gewichtsth. Wasser gelöst war, die Columne *B* das spec. Gewicht für 19°,5, das des Wassers bei dieser Temperatur als Einheit):

(1) Pogg. Ann. XCV, 110; XCVI, 39. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 295.

Wasser.

KCl		KJ		NaBr		NaO, SO_3	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
6,36	1,0382	22,06	1,1492	15,08	1,1092	2,98	1,0262
12,70	1,0732	46,17	1,2913	31,74	1,2172	5,92	1,0508
19,43	1,1074	77,08	1,4474	49,44	1,3202	8,69	1,0782
27,08	1,1435	112,11	1,5953	71,36	1,4337	11,78	1,0976
33,57	1,1718	143,88	1,7096	88,61	1,5130	14,25	1,1161
KBr		**NaCl**		**KO, SO_3**		**KO, CrO_3**	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
11,22	1,0754	6,84	1,0459	2,46	1,0192	11,84	1,0885
23,48	1,1508	13,98	1,0894	4,98	1,0384	23,60	1,1667
36,87	1,2219	21,26	1,1301	7,49	1,0567	36,91	1,2460
51,70	1,2992	29,25	1,1710	10,21	1,0762	51,18	1,3219
65,29	1,3613	36,11	1,2084	12,29	1,0908	73,64	1,4251
KO, NO_5		**NaO, NO_5**		**NaO, ClO_5**		**NaO, BrO_5**	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
5,12	1,0307	13,71	1,0843	9,90	1,0625	7,44	1,0560
10,64	1,0617	29,41	1,1665	20,82	1,1248	15,01	1,1099
16,34	1,0919	47,03	1,2447	32,18	1,1834	23,15	1,1650
21,90	1,1197	66,28	1,3172	46,03	1,2476	30,99	1,2158
27,37	1,1455	86,05	1,3804	56,90	1,2933	38,84	1,2642
BaO, NO_5		**SrO, NO_5**		**PbO, NO_5**		**KO, BrO_5**	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
1,80	1,0145	5,48	1,0427	11,10	1,0933	6,46	1,0463
3,63	1,0292	12,20	1,0929	22,64	1,1854		
5,47	1,0436	14,54	1,1095	34,72	1,2772	**KO, JO_5**	
7,48	1,0593	28,21	1,2025	47,78	1,3712	*A*	*B*
9,01	1,0707	42,79	1,2924	59,02	1,4490	9,08	1,0741
		47,92	1,3218				
		56,90	1,3701	**KO, 2 CrO_3**		**KO, ClO_5**	
		59,51	1,3857	*A*	*B*	*A*	*B*
		63,48	1,4062	6,08	1,0405	5,12	1,0311
				13,10	1,0847	6,25	1,0377

Hinsichtlich Kremers' Betrachtungen über die bei Salzlösungen eintretende Contraction, ihre Gröfse bei verschiedenen Salzen und den verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes, müssen wir wiederum auf die Abhandlung selbst verweisen.

Bineau (1) hat Mittheilungen gemacht über die Löslichkeit einiger Oxyde schwerer Metalle und kohlens. Erden

(1) Compt. rend. XLI, 509; Instit. 1855, 347; Pharm. Centr. 1855, 377; J. pr. Chem. LXVII, 219.

Wasser. in Wasser. 1 Th. Silberoxyd löst sich in etwa 3000 Th. Wasser; die Lösung wird durch Haloïdsalze und phosphors. Salze zersetzt. Quecksilberoxyd, auf trockenem oder nassem Wege bereitet, löst sich in 20000 bis 30000 Th. Wasser; die Lösung wirkt nicht auf gereinigtes Lackmus, aber auf Zusatz von etwas Salzwasser reagirt sie deutlich alkalisch. Reine Bleiglätte scheint sich nicht in Wasser zu lösen, aber auf nassem Wege bereitetes Bleioxyd löst sich in etwa 7000 Th. Wasser; die Lösung zersetzt die Haloïdsalze und die phosphors., chroms., oxals., kohlens., schwefels. und salpeters. Salze der Alkalien, unter Ausscheidung von Alkali; doch scheint für die Ausscheidung von je 1 Aeq. Alkali mindestens $1\frac{1}{2}$ Aeq. Bleioxyd nöthig zu sein. Zinkoxyd sei, je nach der Art seiner Bereitung, bald unlöslich, bald (in etwas mehr als 1000000 Th. Wasser) löslich, und letztere Lösung wirke noch auf gereinigtes Lackmus. Eisenoxydul löst sich (bei der Einwirkung von reinem, etwas Luft enthaltendem Wasser auf Eisen) in etwa 150000 Th. Wasser zu einer deutlich nach Eisen schmeckenden, alkalisch reagirenden, bei Zutritt der Luft durch Oxydbildung sich trübenden Flüssigkeit. Magnesia löst sich in 100000 bis 200000 Th. Wasser, Kalk in 780 Th. Wasser von 18°, in 1500 Th. Wasser von 100°, Strontian in 130 Th. Wasser von 20°, Baryt in 29, Natron in 1,5, Kali in 1 Th. Wasser. Basisch-kohlens. Magnesia löst sich, hinlänglich ausgewaschen, in 10000 Th. kalten oder heifsen Wassers. Kohlens. Kalk löst sich in 200000 bis 300000 kalten oder heifsen Wassers, kohlens. Strontian in 300000, kohlens. Baryt in 400000 Th. Wasser.

Kohlenstoff. J. Löwe (1) fand das spec. Gewicht des Graphits — nachdem derselbe durch inniges Mengen mit dem 3- bis 4fachen Gewicht kohlens. Natron-Kali, längeres Glühen des Gemenges, Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge gereinigt war, in welchem Zustand

(1) J. pr. Chem. LXVI, 186.

er bei anhaltendem Glühen an der Luft ohne Rückstand verbrannte — in sieben Versuchen = 1,802 bis 1,844 bei 20°. — Brodie (1) wendet, um den Graphit rein und fein zertheilt zu erhalten, folgendes Verfahren an. Der Graphit wird grob gepulvert mit $\frac{1}{12}$ seines Gewichts an chlors. Kali gemengt und in concentrirte Schwefelsäure (das zweifache Gewicht von dem des Graphits) eingetragen (2); die Mischung wird im Wasserbade erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Unterchlorsäure mehr entwickeln, und nach dem Erkalten zu Wasser gesetzt; die Masse wird ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht, wobei sie aufschwillt und fein zertheilten Graphit hinterläfst. Nach Brodie bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des chlors. Kalis auf Graphit eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit einer Oxydationsstufe des Graphits.

Kohlenstoff.

Bezüglich der desoxydirenden Wirkung der Kohle auf nassem Wege (3) hat Moride (4) Folgendes angegeben. Bringt man eine glühende, oder vorher in kaltem Wasser abgelöschte, Holzkohle in eine saure Lösung von schwefels. Kupferoxyd, so überzieht sich die Kohle allmälig mit reducirtem Kupfer; weniger gut geht die Reduction in neutraler oder alkalischer Lösung vor sich; sie gelingt auch besser in mit Schwefelsäure, als mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerter Kupferlösung, am wenigsten mit Lösungen, welche Kupfersalze organischer Säuren enthalten. Frisch geglühte Holzkohle reducirt leicht Silber aus der neutralen oder sauren Lösung von salpeters. Silberoxyd, oder aus einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber; auch Kupfer wird aus der ammoniakalischen Lösung redu-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 351; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 128. — (2) Wenn der zu reinigende Graphit kieselsäurehaltige Substanzen beigemengt enthält, mufs der Mischung mit chlors. Kali und Schwefelsäure etwas Fluornatrium zugesetzt werden. — (3) Frühere hierhergehörige Angaben vgl. Berzelius' Jahresber. XI, 59; Jahresber. f. 1849, 224; f. 1850, 252. — (4) Compt. rend. XLI, 605; Instit. 1855, 373; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 379.

Kohlenstoff. cirt, doch bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbersalzen erst nach dem Silber. Zink, Eisen, Platin, Blei und Quecksilber werden durch Kohle aus ihren Lösungen gefällt, lösen sich aber in der sauren Flüssigkeit alsbald wieder auf. — Nach Fol (1), welcher die Entdeckung der reducirenden Wirkung der Kohle auf nassem Wege für sich in Anspruch nimmt, kommt diese Wirkung auch anderen Kohlearten, als der Holzkohle zu (namentlich der von Braunkohlen, Kork und den Coaks). Platin und Quecksilber werden nach ihm allerdings dauernd im metallischen Zustande ausgefällt; Kupfer werde aus ammoniakalischen Lösungen nicht reducirt, aus alkalischen Lösungen der Oxydsalze vollständiger als aus neutralen, und am wenigsten aus sauren. Silber und Gold werden aus ihren Lösungen durch Kohle vollständig gefällt, und Cyankalium werde durch Kohle und Wasser zu Cyanwasserstoff und cyans. Kali.

Stenhouse (2) fand, dafs die oxydirenden Wirkungen der Kohle — welche er defshalb früher (3) zur Vernichtung schädlicher Effluvien und zur Anwendung in Respiratoren bei Gegenwart von Miasmen in der Luft empfohlen hatte — durch Vereinigung der Kohle mit fein zertheiltem Platin beträchtlich gesteigert werden können. Platinirte Holzkohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in Platinchloridlösung und Ausglühen, bedingt bei einem Gehalt von 5,6 pC. Platin in trockenem Knallgas die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser innerhalb weniger Minuten, bei gröfserem Platingehalt noch rascher mit explosionsartiger Heftigkeit, bei kleinerem Platingehalt langsamer (selbst solche Kohle, welche nur ¼ pC. Platin enthielt, bewirkte noch langsam diese Verei-

(1) Instit. 1855, 423. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 105; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 36; J. pr. Chem. LXVI, 380; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 377; Pharm. Centr. 1855, 896; Ann. ch. phys. [3] XLV, 496. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 298 f.

nigung). Die platinirte Kohle erglüht bei dem Aufleiten eines Stromes von Wasserstoffgas und entzündet es; sie erglüht dauernd im Dampf von Weingeist oder Holzgeist; sie bewirkt, mit Weingeist und Luft in Berührung, die Umwandlung des ersteren zu Essigsäure. Stenhouse empfiehlt die Anwendung der platinirten Kohle in Respiratoren, und auch für ärztliche Zwecke da, wo bisher gewöhnliche Kohle äufserlich oder innerlich angewendet wurde. Kohlenstoff.

Ueber die äufsere Einwirkung der Kohlensäure auf den Organismus, namentlich das dadurch erregte Gefühl von Wärme, haben Herpin (1) und Boussingault (2) Mittheilungen gemacht. Kohlensäure.

Aus einer kochend mit Borsäure gesättigten Lösung von Kali erhielt Rammelsberg (3) bei dem Erkalten Krystalle von *fünffach-bors. Kali*, $KO, 5 BO_3 + 8 HO$. Dieselben sind rhombische Combinationen $P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$, welche indefs gewöhnlich in der Richtung der schärferen Endkanten von P prismatisch verlängert ausgebildet sind; für P ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9707 : 1 : 0,8054, P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 114° 16′, im brachydiagonalen Hauptschnitt = 116° 24′, im basischen Hauptschnitt = 98°18′. Rammelsberg hält es für wahrscheinlich, dafs mehrere von Laurent beschriebene Kalisalze, namentlich das von letzterem als $B_2O_8K_{\frac{4}{12}}H_{1\frac{2}{3}} + 3 HO$ betrachtete Salz (4), mit dem eben beschriebenen identisch seien. — Die Krystallform dieses Salzes stimmt mit der eines Ammoniaksalzes nahe überein, welches Rammelsberg (5) und Schabus (6) krystallographisch untersucht hatten und welches von dem Ersteren als $NH_4O, 4 BO_3 + 7 HO$ Boron. Bors. Salze.

(1) Compt. rend. XL, 690. 1101. — (2) Compt. rend. XL, 1006; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 204. — (3) Pogg. Ann. XCV, 199; theilweise im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 375; Pharm. Centr. 1855, 506. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 256. — (5) Jahresber. f. 1853, 321. — (6) Jahresber. f. 1854, 300.

Bors. Salze. betrachtet worden war. Rammelsberg fand, was Schabus vermuthet hatte, bestätigt, dafs die von ihm früher untersuchten Krystalle Zwillinge gewesen waren; er bestimmt jetzt die Form (die Krystalle anders stellend, als Schabus) als $P . 0P . \infty\bar{P}\infty$, welche Combination gewöhnlich ähnlich wie bei dem Kalisalz verzerrt ist; für P ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9827 : 1 : 0,8101, P : P in den Endkanten 116°0' und 114°44', in den Seitenkanten = 98°15'; die Krystalle sind stets zu Zwillingen, mit der Zusammensetzungsfläche $\check{P}\infty$, verwachsen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle fand Rammelsberg jetzt, jener des beschriebenen Kalisalzes entsprechend, $= NH_4O, 5 BO_3 + 8 HO$.

Phosphor. Mitscherlich (1) hat Mittheilungen gemacht über die Krystallform des Phosphors. Schon früher (2) hatte er dieselbe als reguläres Dodekaëder beschrieben; diese Form läfst sich auch durch Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen gröfserer Mengen von Phosphor erhalten. Der gewöhnliche, rasch erkaltete Phosphor ist glasartig auf dem Bruch und nicht krystallinisch; bei seiner allmälig eintretenden Umänderung zu einer weifsen undurchsichtigen Masse, welche noch aus reinem Phosphor besteht, war eine Bildung deutlicher Krystalle nicht zu bemerken, und Mitscherlich läfst es unentschieden, ob diese Umänderung auf dem Krystallinischwerden von amorphem Phosphor oder auf dem Uebergang des Phosphors in eine andere Krystallgestalt beruht. Schöne Phosphorkrystalle erhielt er bei der Sublimation von Phosphor in einer luftleeren oder mit einem den Phosphor nicht oxydirenden Gas gefüllten Glasröhre (3) durch Sonnenwärme; die kleinen Krystalle sind zuerst farblos und durchsichtig, färben sich aber, in der

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 409; J. pr. Chem. LXVI, 257; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 301; theilweise Instit. 1855, 443. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXIV, 270. — (3) Mitscherlich beobachtete niemals ein Leuchten des Phosphors bei seiner Verflüchtigung durch dunkele Wärme; vgl. Jahresber. f. 1852, 332.

Regel nur oberflächlich, bald roth. An dem rothen Phosphor, durch Erhitzen des Phosphors bis nahe zu seinem Schmelzpunct oder durch unvollständige Verbrennung des Phosphors unter Wasser oder in der Luft dargestellt, war Nichts Krystallinisches wahrzunehmen.

Phosphorsäure.

Eine Abhandlung von Reynoso (1) über die Einwirkung, welche das Wasser bei hoher Temperatur und unter hohem Druck auf pyrophosphors., metaphosphors. u. a. Salze ausübt, enthält nur die Resultate, welche bereits im Jahresber. f. 1852, 318 besprochen wurden.

Phosphoroxychlorid.

Gerhardt (2) empfiehlt zur Darstellung des Phosphoroxychlorids, an der Stelle der früher befolgten Bereitungsweisen (3), 5 Th. Phosphorsuperchlorid mit 1 Th. oder etwas mehr krystallisirter Borsäure zu destilliren ($2\,[BO_3, 3\,HO] + 3\,PCl_5 = 2\,BO_3 + 3\,PCl_3O_2 + 6\,HCl$).

Phosphoroxybromid.

H. Ritter (4) erhielt das Phosphoroxybromid PBr_3O_2, welche Verbindung Gladstone (5) schon früher dargestellt hatte, reiner bei Einwirkung von 1 Aeq. Phosphorsuperbromid PBr_5 auf 1 Aeq. möglichst entwässerte Essigsäure $C_4H_4O_4$, wo sich (bei 81° siedendes) Bromacetyl $C_4H_3O_2Br$, Phosphoroxybromid und Bromwasserstoff bilden. Das durch Rectification gereinigte Phosphoroxybromid ist eine aus grofsen Blättern bestehende Krystallmasse, schmilzt bei 45 bis 46° zu farbloser Flüssigkeit, hat (fest oder flüssig?) das spec. Gew. 2,822, siedet bei 195°; durch Wasser wird es langsam zu Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Phosphorsulfochlorid.

Wöhler (6) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Hiller über die Einwirkung des Phosphors auf Chlorschwefel ausgeführt hat. — Phosphor wird durch

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 107. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLV, 102. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 443. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 210; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 815. — (5) Jahresber. f. 1849, 243. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 274; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 244; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 56.

Phosphorsulfochlorid. Chlorschwefel S_2Cl reichlich und unter Wärmeentwicklung gelöst; die gesättigte blafsgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten eine grofse Menge Phosphor ab, welcher schwefelhaltig ist. Bei dem Erwärmen dieser Lösung erfolgt plötzlich heftige Einwirkung unter Sieden, Hinwegschleudern und Entzünden der Masse; dieselbe heftige Einwirkung tritt ohne äufsere Erwärmung ein, wenn man eine Phosphorstange in ein etwa gleich grofses und hohes Volum Chlorschwefel stellt. — Bei allmäligem Zusatz kleiner Stücke Phosphor zu gelinde erwärmtem, in einer mit Kohlensäure gefüllten Retorte befindlichem Chlorschwefel tritt jedesmal heftige Reaction unter starker Wärmeentwicklung und Ueberdestilliren von Flüssigkeit ein; allmälig scheidet sich Schwefel ab und die Einwirkung wird gemäfsigter. Die zuerst übergegangene und die nach beendigter Einwirkung durch stärkeres Erhitzen übergetriebene Flüssigkeit wurde gemischt über etwa ihr halbes Volum Phosphor unter vorsichtiger Erwärmung destillirt, und es ging nun farblose Flüssigkeit über, die durch fractionirte Destillation in zuerst (von 104° an) übergehendes Phosphorchlorür und (bei 126 bis 127° übergehendes) Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_3 zerlegt wurde. Letzteres wird durch wiederholte Destillation über Phosphor vollständig zu Phosphorchlorür umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung eines gelben Sublimats, welches eine Verbindung von Schwefel und Phosphor zu sein scheint. Bei allmäligem Zufliefsen von Chlorschwefel zu geschmolzenem Phosphor bildete sich, unter sehr heftiger Einwirkung, nur Phosphorchlorür, unter gleichzeitiger Bildung des gelben Sublimats; der rückständige Phosphor war in die rothe amorphe Modification übergegangen.

Schwefel. Selmi und Missaghi (1) haben weitere Mittheilungen gemacht über die von dem ersteren bereits mehrfach besprochene (2) weiche Modification des Schwefels, welche bei Ausscheidung desselben auf nassem Wege sich manch-

(1) Cimento II, 381. — (2) Jahresber. f. 1850, 264; f. 1852, 338.

mal bildet. Den bei Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in Wasser sich ausscheidenden Niederschlag fanden sie wiederum aus weichem Schwefel bestehend, welchem Polythionsäuren beigemengt sind. Wird er in Schwefelkohlenstoff gebracht, so erhärtet er etwas, während die Flüssigkeit Schwefel aufnimmt (der Rückstand giebt in Wasser vertheilt die von Selmi früher besprochene, einer Lösung ähnliche Emulsion). Diese Lösung in Schwefelkohlenstoff wird bei dem Verdunsten dick und ölartig, und scheidet dann ungewöhnlich grofse Krystalle von rhombischem Schwefel ab; die von den ausgeschiedenen Krystallen wiederholt abgegossene Flüssigkeit wird zuletzt zu weichem Schwefel. In 100 Th. einer solchen bei 12° gesättigten, wiederholt von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit waren 74 Th. Schwefel enthalten, und Selmi und Missaghi geben an, reiner weicher Schwefel mische sich mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnifs (1). Es gelang nicht, den weichen Schwefel ganz frei von beigemischtem krystallinischem Schwefel zu erhalten. Der weiche Schwefel erhärtet allmälig, sehr rasch bei dem Eintauchen in Terpentinöl; auch in der Lösung in Schwefelkohlenstoff geht er allmälig in weniger löslichen krystallinischen Schwefel über. Selmi und Missaghi versuchten den weichen Schwefel rein zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorschwefel, wo sich der Schwefel zwar etwas weich, aber mit Chlorschwefel verunreinigt abscheidet; ferner durch Sättigen von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoffschwefel und Einleiten von trockenem Chlorgas, bis die Flüssigkeit sich rothgelb zu färben begann, wobei sich viel Schwefel in der weichen Modification löste. Bei dem Stehen einer Lösung von Wasserstoffschwefel in Schwefelkohlenstoff in einem so verschlossenen

Schwefel.

(1) Frühere Angaben (vgl. Jahresber. f. 1851, 315) führten im Gegentheil zu der Ansicht, der weiche Schwefel sei unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Gefäfse, dafs das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas langsam entweichen kann, scheiden sich ungewöhnlich grofse Krystalle von Schwefel ab.

Unterschweflige Säure. Ueber die Einwirkung unterschwefligs. Salze auf andere Verbindungen, namentlich die Salze von schweren Metallen (1), haben Vohl und Slater Mittheilungen gemacht.

Nach Vohl (2) fällt unterschwefligs. Natron aus einer Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure alles Arsen als Schwefelarsen, während die überstehende Flüssigkeit Schwefelsäure enthält; in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsensäure wird bei Zusatz von unterschwefligs. Natron in der Siedehitze zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt, und dann das Arsen als Schwefelarsen (nebst etwas beigemengtem Schwefel) abgeschieden. — Wird Zinnchlorür mit unterschwefligs. Natron bei Gegenwart freier Salzsäure zusammengebracht, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure ein, ohne dafs Zinn ausgefällt wird; aus neutralem Zinnchlorür fällt unterschwefligs. Natron einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn, dessen Menge sich bei dem Kochen vermehrt und welcher auf Zusatz von Salzsäure bei dem Sieden verschwindet (das ungelöst Bleibende ist reiner Schwefel). Bei dem Zusammenbringen von Zinnchlorid und unterschwefligs. Natron unter denselben Verhältnissen tritt die Ausscheidung von Schwefel und von schwefliger Säure erst später ein, da nun ein Theil der Bestandtheile der unterschwefligen Säure zur Reduction des Zinnchlorids verwendet wird; es scheidet sich hellgelber Schwefel ohne eine Spur von Zinn aus. — Aus einer salzs. Antimonlösung fällt unterschwefligs. Natron bei dem Erhitzen das Antimon vollständig (bei überschüssigem Fällungsmittel und nicht allzugrofsem Ueberschufs an Salz-

(1) Hinsichtlich des früher Bekannten vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 606 f.; ferner Ann. Ch. Pharm. XLIII, 150. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 237; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 177.

säure) als rothes Schwefelantimon. — Bei Zusatz von unterschwefligs. Natron zu einer mit Salzsäure angesäuerten Kupferoxydsalzlösung tritt zuerst Entfärbung der Flüssigkeit unter Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul ein (bisweilen scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver aus), und bei weiterem Zusatz und Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und schwarz und alles Kupfer wird als Schwefelkupfer ausgefällt. — Quecksilber wird aus seinen Salzen, die vorher zu Chlorid umgewandelt wurden, bei Gegenwart freier Salzsäure gerade so wie durch Schwefelwasserstoff gefällt. Ebenso verhalten sich Silber, Gold und Platin. — Wismuth-, Blei- und Cadmiumsalze werden in der salzs. Lösung durch dieses Reagens theils gar nicht, theils unvollständig gefällt. — Bleisalze geben mit unterschwefligs. Natron und Salzsäure einen fast rein weifsen Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit auch nach längerer Zeit nur unbedeutend schwärzt. Aus einer Lösung von neutralem salpeters. Bleioxyd fällt unterschwefligs. Natron einen weifsen Niederschlag, welcher bei dem Kochen mit der Flüssigkeit zu Schwefelblei wird; die davon getrennte Flüssigkeit ist frei von Blei. — Wismuth wird aus seinen Salzen in salzs. Lösung durch unterschwefligs. Natron nur unvollständig als dunkelgrauer Niederschlag gefällt. Neutrales salpeters. Wismuthoxyd giebt mit unterschwefligs. Natron zuerst eine gelbe Färbung, und bei dem Erwärmen wird das Wismuth als Schwefelwismuth vollständig gefällt. — Cadmiumsalze werden in der salzs. Lösung durch unterschwefligs. Natron weder in der Kälte noch in der Siedehitze gefällt. Neutrale Cadmiumoxydlösungen geben bei dem Kochen mit unterschwefligs. Natron einen Niederschlag von Schwefelcadmium, welcher auf Zusatz von Salzsäure bei dem Kochen verschwindet und einem reinen Schwefelniederschlag Platz macht. — Bezüglich der Anwendung einzelner dieser Reactionen für die analytische Chemie vergl. den Bericht über letztere. — Bei Zusatz von wässerigem unterschwefligs. Natron zu

Unterschweflige Säure.

Unterschweflige Säure. einem lebhaft Wasserstoff entwickelnden Gemenge von verdünnter Salzsäure und metallischem Zink entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff, wie Vohl glaubt vorzugsweise aus dem Schwefel der bei Zersetzung der unterschwefligen Säure entstehenden schwefligen Säure gebildet, während der bei dieser Zersetzung freiwerdende Schwefel sich zu Flocken zusammengeballt abscheidet.

Nach J. W. Slater (1) wird eine Lösung von Chromsäure auf Zusatz von unterschwefligs. Natron rasch zersetzt und das Chrom vollständig als braunes Chromoxyd CrO_2 gefällt, während die Flüssigkeit schwefligs. und schwefels. Natron enthält. Aus zweifach-chroms. Kali scheidet das unterschwefligs. Natron erst bei dem Kochen braunes Chromoxyd ab, und die Flüssigkeit enthält noch unzersetzte Chromsäure; einfach-chroms. Kali wird selbst bei längerem Kochen mit unterschwefligs. Natron nicht zersetzt. Chlors. Kali widersteht auch bei dem Kochen mit diesem Salz der Zersetzung. Ferridcyankalium wird bei dem Kochen mit unterschwefligs. Natron zersetzt, unter Entwickelung von Cyan und Abscheidung eines grünlichblauen Niederschlags. Ferrocyankalium und Cyankalium geben auch nach längerem Kochen mit jenem Salz keinen Niederschlag, und es bildet sich keine Spur Schwefelcyankalium. — Metalle, welche aus ihren Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, scheiden sich bei dem Kochen mit schwach überschüssigem unterschwefligs. Natron als Schwefelmetalle ab, und Slater empfiehlt diese Art der Abscheidung für die chemische Analyse. — In concentrirten oder verdünnten Lösungen von Kupferoxydsalzen bewirkt Zusatz von unterschwefligs. Natron in der Kälte nur Entfärbung der Flüssigkeit; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich erst nach längerem Stehen schwefligs. Kupferoxydul in rothen Krystallblättchen aus. Wird eine Lösung von

(1) Chem. Gaz. 1855, 369; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 801; J. pr. Chem. LXVII, 175.

schwefels. Kupferoxyd allmälig zu einer Lösung von unter- Unterschweflige Säure.
schwefligs. Natron gesetzt, so tritt Entfärbung ein, bis plötzlich die Mischung eine gelblich-grüne Färbung annimmt; Slater glaubt, dafs man eine titrirte Lösung des unterschwefligs. Natrons zur Bestimmung des Kupfergehalts unter diesen Umständen anwenden könne. — Aus arsenigs. und arsens. Salzen wird bei dem Kochen mit unterschwefligs. Natron das Arsen als Schwefelarsen gefällt; in der Kälte ist die Einwirkung nur schwach, aufser wenn die Flüssigkeiten sehr concentrirt sind oder freie Säure zugegen ist, und im letzteren Falle ist die Ausscheidung des Arsens, aufser wenn Siedehitze angewendet wird, nicht vollständig. — Antimonchlorid giebt mit unterschwefligs. Natron einen gelben, dann kermesrothen Niederschlag, wenn die Lösung des Fällungsmittels sehr concentrirt und in grofsem Ueberschufs zugesetzt wird; bei Zusatz einer weniger concentrirten Lösung entsteht ein weifser, auch bei dem Kochen oder bei Zusatz von Salzsäure sich nicht verändernder Niederschlag. — Salpeters. Wismuthoxyd giebt in der Kälte einen grünlichen, vorzugsweise aus Schwefel bestehenden Niederschlag, aber bei dem Kochen wird alles Wismuth als Schwefelwismuth gefällt. — Die löslichen Bleisalze geben mit unterschwefligs. Natron einen weifsen Niederschlag von unterschwefligs. Bleioxyd, welcher sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löst; bei dem Kochen wird das Blei vollständig als Schwefelblei gefällt. — Lösliche Quecksilbersalze geben mit unterschwefligs. Natron in der Kälte einen weifsen Niederschlag, welcher sich bei dem Schütteln und der Einwirkung der Luft allmälig dunkel färbt; nur bei dem Erhitzen wird alles Quecksilber ausgefällt. — Schwefelcyaneisen wird bei dem Eintropfen in eine Lösung von unterschwefligs. Natron entfärbt. — Uebermangans. Kali wird bei Einwirkung des letzteren Salzes zu mangans. Kali; die grüne Lösung des letzteren wird bald weinroth, und bei längerem Stehen oder Erhitzen scheidet sich aus ihr Manganhyperoxydhydrat ab. — Slater be-

spricht noch weiter die Löslichkeit, welche verschiedene Salze in einer kalt gesättigten Lösung von unterschwefligs. Natron zeigen.

Schweflige Säure.

Schönfeld (1) hat die Zusammensetzung des krystallinischen Hydrats der schwefligen Säure auf's Neue untersucht. De la Rive (2) hatte in demselben etwa 20 pC., Pierre (3) bis zu 27,9 pC., Döpping (4) 24,0 bis 25,6 pC. schweflige Säure gefunden. Die von Schönfeld durch Einleiten von reinem schwefligs. Gas in mittelst Schnee abgekühltes Wasser dargestellten Krystalle zeigten Würfel mit abgestumpften Kanten, schmolzen bei 3°,4 ohne merkliche Gasentwickelung, und bildeten sich bei dem Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° wieder; die Krystalle ergaben, nachdem die anhängende Flüssigkeit (welche bei der Schmelztemperatur der Krystalle 17,0 pC. schweflige Säure absorbirt enthalten kann) abgetropft war, in 10 Versuchen 18,3 bis 18,8, im Mittel 18,6 pC. schweflige Säure (diese wurde mittelst titrirter Jodlösung bestimmt). Schönfeld nimmt für das krystallisirte Hydrat die Formel $SO_2 + 15HO$ an, nach welcher sich 19,16 pC. schweflige Säure berechnen.

Schwefelsäure.

Piria (5) empfiehlt zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure, auch in gröfseren Mengen, das bekannte Vermögen des fein zertheilten Platins zu benutzen, schweflige Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäure sich verbinden zu lassen. Sauerstoff wird aus einem Gasometer und schweflige Säure aus einem Gasentwickelungsapparat, in welchem verdünnte Schwefelsäure langsam zu einer concentrirten Lösung von schwefligs. Natron tritt, in eine Schwefelsäure haltende Woulfe'sche Flasche geleitet; das Gasgemenge wird dann noch über mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein und zuletzt durch ein Glasrohr geleitet,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 19. — (2) L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl., I, 612. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 368. — (4) Daselbst, 369. — (5) Cimento II, 298.

welches mit Platinschwamm oder eben so gut mit platinirtem Bimsstein (durch wiederholtes Tränken von Bimsstein mit Platinchloridlösung und Ausglühen dargestellt) gefüllt ist und in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Statt des Sauerstoffs atmosphärische Luft anzuwenden, ist weniger zweckmäfsig. Schwefelsäure.

A. Buchner 1) empfiehlt zur Befreiung der Schwefelsäure von einem Arsengehalt, sie mit etwas Salzsäure versetzt zu erwärmen oder besser durch die erhitzte (concentrirte) Schwefelsäure einen Strom von salzs. Gas zu leiten, wo alles Arsen als Chlorarsen verflüchtigt wird. J. Löwe (2) nimmt davon Anlafs, an die von ihm (3) empfohlene Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Eintragen von fein gepulvertem Chlornatrium in die heifse Säure zu erinnern.

E. Tobler (4) hat die Löslichkeit einiger schwefels. Salze und Doppelsalze von Metallen der s. g. Magnesiumgruppe untersucht, zunächst zur Entscheidung, ob die Löslichkeitscurven dieser Salze etwas Gemeinsames zeigen, und ob das in die Doppelsalze eintretende schwefels. Alkali einen bestimmenden Einflufs auf die Löslichkeit ausübt. In beiderlei Beziehung liefs sich indessen Nichts Sicheres erkennen. Bezüglich der Beschreibung des von Tobler angewendeten Apparats, um für die verschiedenen Temperaturen gesättigte Lösungen zu erhalten und von diesen zum Zweck der Analyse unveränderte Proben nehmen zu können, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Die experimentellen Resultate von Tobler's Versuchen sind in folgender Tabelle enthalten, wo stets angegeben ist, wieviel *wasserfreies* Salz oder Doppelsalz bei der beigesetzten Temperatur in 100 Th. Wasser gelöst ist; die

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 241; Dingl. pol. J. CXXXVII, 208; J. pr. Chem. LXV, 506. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 126. — (3) Jahresber. f. 1853, 324. -- (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 706.

Schwefelsäure.

überstehenden Formeln geben an, mit welchem Wassergehalt die Salze zur Lösung in Wasser angewendet wurden :

FeO, SO_3 + 7 HO	
0° :	15,8
10	19,9
12	21,3
20	26,0
21	27,4
30	32,6
37	36,5
45	42,9
55	47,0
70	56,5

FeO, SO_3 / KO, SO_3 + 6 HO	
0° :	19,6
10	25,4
14,5	29,1
16	30,9
25	36,5
35	41,0
40	45,0
55	56,1
65	59,8
70	64,2

FeO, SO_3 / NH_4O, SO_3 + 6 HO	
0° :	12,2
12	17,5
20	21,6
30	28,1
36	31,8
45	36,2
55	40,3
60	44,6
65	49,8
75	56,7

ZnO, SO_3 + 7 HO	
0° :	41,3
20	53,0
50	66,9
75	80,4

MgO, SO_3 + 7 HO	
0° :	24,7
25	37,1
40	47,0
55	52,8

ZnO, SO_3 / KO, SO_3 + 6 HO	
0° :	12,6
10	18,7
15	22,5
25	28,8
36	39,9
45	51,2
50	54,0
58	67,6
65	81,3
70	87,9

ZnO, SO_3 / NH_4O, SO_3 + 6 HO	
0° :	7,8
10	8,8
13	10,0
15	12,5
20	12,6
30	16,5
45	21,7
60	29,7
75	37,8
85	46,2

MgO, SO_3 / KO, SO_3 + 6 HO	
0° :	14,1
10	19,6
20	25,0
30	30,4
35	33,2
45	40,5
55	47,0
60	50,2
65	53,0
75	59,8

MgO, SO_3 / NH_4O, SO_3 + 6 HO	
0° :	9,0
10	14,2
15	15,7
20	17,9
30	19,1
45	25,6
50	30,0
55	31,9
60	36,1
75	45,3

NiO, SO_3 + 7 HO	
2° :	30,4
16	37,4
20	39,7
23	41,0
31	45,3
41	49,1
50	52,0
53	54,4
60	57,2
70	61,9

NiO, SO_3 / KO, SO_3 + 6 HO	
0° :	5,8
10	8,9
14	10,5
20	13,8
30	18,6
36	20,4
49	27,7
55	32,4
60	35,4
75	45,6

NiO, SO_3 / NH_4O, SO_3 + 6 HO	
3°,5 :	1,8
10	3,2
16	5,8
20	5,9
30	8,3
40	11,5
50	14,4
59	16,7
68	18,8
85	28,6

CoO, SO_3 + 7 HO	
3° :	26,2
10	30,5
20	36,4
24	38,9
29	40,0
35	46,8
44	50,4
50	55,2
60	60,4
70	65,7

CoO, SO_3 / KO, SO_3 + 6 HO	
0° :	19,1
12	30,0
15	32,5
20	39,4
25	45,3
30	51,9
35	55,4
40	64,6
49	81,3

CoO, SO_3 / NH_4O, SO_3 + 6 HO	
0° :	8,9
10	11,6
18	15,2
23	17,1
35	19,6
40	22,8
45	25,0
50	28,7
60	34,5
75	43,3

CuO, SO_3 + 5 HO	
0° :	17,0
20	24,3
35	28,6
54	36,1

Vohl (1) hat Mittheilungen gemacht über Verbindungen, welche die schwefels. Doppelsalze von Metallen der s. g. Magnesiumgruppe unter einander eingehen; mehrere dieser Verbindungen waren schon früher dargestellt, doch

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 57; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 177; Pharm. Centr. 1855, 308.

theilweise (1) ein unrichtiger Wassergehalt für sie angenommen worden. Bei dem freiwilligen Verdunsten der gemischten wässerigen Lösung zweier Doppelsalze von der Formel MeO, SO_3 + Alk, SO_3 + 6 HO (wo Me = Cu, Co, Ni, Fe, Zn, Mn oder Mg und Alk = KO oder NH_4O) erhielt er Krystalle von der Form dieser Doppelsalze, welche gleiche Aequivalente derselben einschlossen, z. B. ein Doppelsalz $\left\{\begin{matrix} CuO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO \\ CoO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO \end{matrix}\right\}$. Eine analoge Zusammensetzung wie diese, in dem Folgenden als schwefels. Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali bezeichnete Verbindung, haben die anderen unten aufgezählten Verbindungen, welche Vohl allgemein als *gepaarte schwefels. Doppelsalze der Magnesiagruppe* bezeichnet. Das *schwefels. Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Ammoniak* ist violettroth, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser; die concentrirte wässerige Lösung wird beim Erhitzen dunkel-blauviolett, welche Färbung bei dem Erkalten wieder verschwindet; bei längerem Kochen der Lösung scheidet sich ein schwerlösliches basisches Salz aus. Die krystallisirte Verbindung wird bei 200° wasserfrei, unter blauer Färbung, welche bei Zusatz von Wasser unter starker Erwärmung wieder verschwindet. Das *schwefels. Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali* schmilzt noch unter der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer violetten Masse erstarrt, die sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung löst. — *Schwefels. Kupferoxyd-Nickeloxydul-Kali* und die entsprechende Ammoniakverbindung sind blaugrün. — *Schwefels. Kupferoxyd-Manganoxydul-Ammoniak* (wird bei 160 bis 170° wasserfrei) und die entsprechende Kaliverbindung bilden grofse lichtblaue Krystalle. — Das *schwefels. Kupferoxyd-Magnesia-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden gleichfalls lichtblaue Krystalle. — *Schwefels. Kupferoxyd-*

Schwefelsäure.

(1) z. B. von Bette (Ann. Ch. Pharm. XIV, 278; Berzelius' Jahresber. XVI, 149).

Schwefelsäure.

Eisenoxydul-Ammoniak und die entsprechende Kaliverbindung bilden grofse hellblaue Krystalle, welche an der Luft, durch Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes, sich allmälig grün und zuletzt gelb färben. — Das *schwefels. Kupferoxyd-Zinkoxyd-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden lichtblaue, das *schwefels. Kobaltoxydul-Nickeloxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung schmutzig grünlich-graue, das *schwefels. Kobaltoxydul-Manganoxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung rosenrothe Krystalle. — Das *schwefels. Kobaltoxydul-Magnesia-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden rosenrothe Krystalle, welche bei 160 bis 180° unter schön hellblauer Färbung wasserfrei werden. — Auch das *schwefels. Kobaltoxydul-Eisenoxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung sind rosenroth; die Krystalle zerfallen an der Luft allmälig zu einem gelblichbraunen Pulver. — Das *schwefels. Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden rosenrothe Krystalle, die bei 180° unter blauer Färbung wasserfrei werden. Das *schwefels. Nickeloxydul-Manganoxydul-Ammoniak*, das *schwefels. Nickeloxydul-Magnesia-Ammoniak*, das *schwefels. Nickeloxydul-Eisenoxydul-Ammoniak*, das *schwefels. Nickeloxydul-Zinkoxyd-Ammoniak*, und die entsprechenden Kaliverbindungen, bilden smaragdgrüne Krystalle. — Die Krystalle des *schwefels. Manganoxyduls-Magnesia-Ammoniaks* und der entsprechenden Kaliverbindung sind farblos, zuweilen röthlich; die des *schwefels. Manganoxydul-Eisenoxydul-Ammoniaks* und der entsprechenden Kaliverbindung sind fast farblos, mit einem Stich in's Grünliche, und zerfallen an der Luft zu einem gelben Pulver. — Die Krystalle des *schwefels. Manganoxydul-Zinkoxyd-Ammoniaks* und der entsprechenden Kaliverbindung sind farblos, die des *schwefels. Magnesia-Eisenoxydul-Ammoniaks* und der entsprechenden Kaliverbindung sind grünlich und färben sich an der Luft gelb, die des *schwefels. Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniaks* und der entspre-

chenden Kaliverbindung sind farblos, die des *schwefels. Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniaks* und der entsprechenden Kaliverbindung sind grünlich. — Aus der Mischung der Lösungen äquivalenter Gewichtsmengen von 3 oder 4 Doppelsalzen erhielt Vohl Krystalle, welche alle diese Doppelsalze einschlossen, z. B. das Doppelsalz von schwefels. Kupferoxyd, Zinkoxyd und Magnesia mit schwefels. Kali (als hellblaue Krystalle, welche bei 150° wasserfrei werden und noch unter der Rothglühhitze zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit schmelzen, die bei dem Erkalten zuerst smaragdgrün wird und dann zu einer weifsen Masse erstarrt). Vohl betrachtet alle diese Verbindungen als nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen aus den näheren Bestandtheilen zusammengesetzt; es ist indessen bekannt, dafs solche isomorphe Substanzen, wie die hier in Betracht kommenden Doppelsalze, nach sehr wechselnden Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Ein einfaches stöchiometrisches Verhältnifs, gleiche Aequivalente Chromoxydkalialaun und Thonerdekalialaun, nimmt Vohl auch für die Krystalle an, welche sich aus einer Lösung von gleichen Aequivalenten dieser Alaune abscheiden; nach den Untersuchungen von Rammelsberg (1) aber enthalten die aus einer solchen Lösung zuerst sich abscheidenden Krystalle mehr von dem schwerer löslichen Thonerdekalialaun. Schwefelsäure.

Nach Schönbein (2) entfärbt sich durch Indigolösung gebläutes Wasser bei dem Schütteln mit einigen Tropfen Wasserstoffschwefel, nimmt aber allmälig (auch bei Ausschlufs der atmosphärischen Luft), rascher bei Einwirkung oxydirender Agentien, ätzender oder kohlens. Alkalien die blaue Färbung wieder an. Auch Lackmustinctur wird durch Wasserstoffschwefel gebleicht; die Färbung stellt sich bei Abschlufs der Luft nicht wieder her, wohl aber bei Zutritt derselben oder bei Einwirkung oxydirender Agentien. Wasserstoffschwefel.

(1) Jahresber. f. 1854, 14. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 270.

Selen. Mitscherlich (1) hat die Krystallform des Selens untersucht. Es gelang ihm nicht, das aus Lösungen von Selenkalium oder Selennatrium an der Luft sich ausscheidende Selen in bestimmbaren Krystallen zu erhalten, oder solche durch langsames Erkaltenlassen von geschmolzenem Selen zu gewinnen. Hingegen erhielt er deutliche Krystalle aus der Lösung des Selens in Schwefelkohlenstoff, von welcher Flüssigkeit 100 Th. bei dem Siedepunct 0,1, bei 0° 0,016 Th. Selen lösen; das bei höherer Temperatur Gelöste wird bei dem Erkalten theils in dünnen durchsichtigen rothen Blättchen, theils in undurchsichtigen schwarz erscheinenden Körnern ausgeschieden. Die gröfsten Krystalle (doch nur von 1^{mm} Gröfse) wurden durch längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf fein zertheiltes Selen in einem zugeschmolzenen Glasgefäfs bei öfterem Erwärmen und Wiederabkühlen erhalten. An den, sehr viele secundäre Flächen zeigenden monoklinometrischen Krystallen herrschen vor die Flächen 0P, +P und −P; Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,6170 : 0,9622, Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe = 75°54′; 0P : +P = 112°36′, 0P : −P = 124°48′, ∞P∞ : +P = 111° 48′, ∞P∞ : −P = 123° 53′. Die Krystalle lösen sich, auch noch nach dem Erhitzen auf 100°, leicht in der nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff; aber durch Erwärmen auf etwa 150° werden sie fast schwarz und sie sind dann in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; das so veränderte Selen wird durch Schmelzen und rasches Erkalten wieder löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Krystalle ergaben vor dem Erwärmen das spec. Gew. 4,46 bis 4,509 bei 15°, nach dem Erwärmen (wobei sie Nichts verloren) 4,7; das aus einer Lösung von Selennatrium krystallinisch ausgeschiedene Selen ergab das spec. Gew. 4,760 bis 4,788 bei 15°. Mitscherlich fand Hittorf's (2) Wahrnehmung bestätigt, dafs amorphes Selen bei dem Er-

(1) In der S. 300 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1851, 318 f.

wärmen rasch unter Temperaturerhöhung in die krystallinische Modification übergeht; er fand, dafs sich die Erscheinung am besten beobachten läfst, wenn man gröfsere Mengen Selen in einem Kolben schmilzt und bis über 217° erhitzt, dann rasch auf 180 bis 190° erkalten läfst und einige Zeit bei dieser Temperatur in einem Luftbade erhält, wo das Selen bald, unter Temperaturerhöhung um 20°, krystallinisch-körnig wird. Die auf diese Art erhaltene krystallinisch-körnige Modification ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während das rasch erkaltete Selen darin löslich ist. Wird das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen in ein auf 200° erhitztes Luftbad gebracht, so schmelzen die Krystalle und bei raschem Erkalten entsteht eine glasige Masse; das krystallinisch-körnige Selen und das aus Selenkalium krystallisirte verändern sich bei 200° nicht (ersteres schmilzt nach Hittorf bei 217°). Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen hat eine viel dunklere Farbe als das lösliche. Glasiges Selen blieb jahrelang aufbewahrt ganz unverändert. Amorphes Selen, durch Reduction der selenigen Säure mittelst schwefliger Säure erhalten, wird in Berührung mit Schwefelkohlenstoff im Verlauf einiger Wochen vollständig zu krystallinischem Selen, dessen Form sich nicht bestimmen liefs, welches aber vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Glasiges Selen wird durch Berührung mit Schwefelkohlenstoff nicht zu krystallinischem umgewandelt; läfst man glasige Massen, durch Eingiefsen von geschmolzenem Selen in Wasser erhalten, wochenlang mit Schwefelkohlenstoff in einem verschlossenen Gefäfse stehen, so löst sich Selen, und dieses scheidet sich wieder in glänzenden Krystallen ab. Nach Mitscherlich ist das krystallinisch-körnige Selen und das aus der Selenkalium- oder Selennatriumlösung krystallisirte identisch, und wesentlich verschieden von dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selen; diese beiden Zustände verhalten sich wie die des Schwefels in der monoklinometrischen und in der rhombischen Modification.

Jod. Hinsichtlich des Vorkommens des Jods im Regenwasser hat Luca (1) weitere Versuche beschrieben, die zu demselben negativen Resultate führten, wie die früher (2) von ihm angestellten. Besnou (3) bestritt die Verläfslichkeit der Versuche, welche im Regenwasser kein Jod ergaben, namentlich die der Versuche von Martin (4).

Ueber die Darstellung des Jods, namentlich über den Gehalt verschiedener Fucusarten an demselben, hat Penny (5) einige Mittheilungen gemacht. Ein Verfahren, Jod aus der Mutterlauge des natürlich vorkommenden salpeters. Natrons darzustellen (das darin als jods. Salz enthaltene Jod soll mittelst schwefliger Säure ausgefällt werden), beschrieb Faure (6). Darby (7) widerspricht der Angabe von Bechi (8) u. a., dafs das durch Kohle aufgenommene Jod derselben durch Alkohol nicht entzogen werde; dieses finde nur bei Anwendung von Holzkohle statt, welche unrein ist und Salze von Alkalien und alkalischen Erden enthält, auf welche das Jod einwirkt; mit Salzsäure ausgewaschene Holzkohle nehme bei dem Zusammenreiben mit ½ Jod dieses auf und gebe es nicht an Wasser, wohl aber an Alkohol ab.

Mitscherlich (9) hat die Krystallform des Jods, welche durch R. F. Marchand's (10) Messungen bereits als rhombisch erkannt und annähernd bestimmt war, genauer ermittelt, an Krystallen, welche die Anwendung des Reflexionsgoniometers zuliefsen. Er erhielt das Jod in schönen Krystallen durch langsame Sublimation (in einem Sandbad von etwa 50°), oder durch Aussetzen einer Lösung von Jod in wässeriger Jodwasserstoffsäure an die Luft; in kleinen Krystallen erhielt er es bei dem Verdunsten einer alkoho-

(1) Cimento II, 204. — (2) Jahresber. f. 1854, 309. — (3) J. pharm. [3] XXVII, 14. — (4) Jahresber. f. 1853, 330. 708. — (5) Instit. 1855, 448. — (6) Chem. Gaz. 1855, 199; J. pr. Chem. LXVI, 379. — (7) Pharm. J. Trans. XV, 16. — (8) Jahresber. f. 1851, 320. — (9) In der S. 300 angef. Abhandl. — (10) Pogg. Ann. XXXI, 540.

lischen Lösung; auch durch Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen kann man das Jod in Krystallen erhalten. An den von ihm untersuchten Krystallen herrschten meistens vor die Flächen P mit 0 P oder ∞P̆∞; zahlreiche secundäre Flächen zeigten sich noch, meistens untergeordnet. Auch Marignac (1) untersuchte mittelst des Reflexionsgoniometers die Winkel an Jodkrystallen, welche sich aus wässeriger Jodwasserstoffsäure an der Luft abgeschieden hatten; die Krystalle zeigten P . 3P . 0P . ∞P̄∞. Das Verhältnifs der Nebenaxen a und b zur Hauptaxe c ist (die von Marignac gewählte Stellung der Krystalle ist hier angenommen): Jod.

Mitscherlich	a : b : c = 1 : 2,055 : 1,505
Marignac	a : b : c = 1 : 2,0586 : 1,5150

Die Neigung von P : P wurde gefunden :

	im makrodiagon.	im brachydiag.	im bas. Hauptschnitt
Mitscherlich		135°52′	118°18′
Marignac	78°40′	135°52′	118°36′

Fremy (2) hat, in Fortsetzung seiner Versuche zur Isolirung des Fluors (3), weitere Mittheilungen gemacht über das Verhalten geschmolzener Fluormetalle unter dem Einflufs des electrischen Stroms. Da das Fluorcalcium nur schwierig schmilzt und dann den Platintiegel angreift, die leichter schmelzbaren Fluorverbindungen von Zinn, Blei und Silber nur schwierig rein darzustellen sind und auch bei der Electrolyse durch das sich ausscheidende Metall das Platingefäfs bald durchlöchern, so versuchte Fremy, Fluorkalium durch die Electrolyse zu zerlegen. An einem in geschmolzenes Fluorkalium als positives Polende eintauchenden Platindraht (das negative Polende wurde durch das Platingefäfs, eine tubulirte Retorte, gebildet) entwickelte sich, während der Platindraht durch die Bildung und Wie- Fluor.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 12. — (2) Compt. rend. XL, 966; Instit. 1855, 137; J. pharm. [3] XXVII, 401; J. pr. Chem. LXVI, 118. — (3) Jahresber. f. 1854, 318.

Fluor. derzersetzung von Fluorplatin zerfressen wurde, ein riechendes, Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff zersetzendes, Jod aus Jodmetallen ausscheidendes Gas, welches Fremy für das isolirte Fluor hält. Kohle, als positives Polende an der Stelle des Platindrahts angewendet, zersplittert alsbald.

Stickstoff. Salpetersäure. Schönbein (1) hatte schon vor mehreren Jahren sich dahin ausgesprochen, dafs das Ozon bei Gegenwart kräftiger Salzbasen den Stickstoff zu Salpetersäure oxydire. Luca (2) fand, dafs bei dreimonatlichem langsamem Ueberleiten von feuchter (durch Berührung mit feuchtem Phosphor) ozonisirter Luft (es wurden im Ganzen 7000 bis 8000 Liter Luft angewendet) über Kalium und reines Kali sich salpeters. Kali in hinreichender Menge bildete, um aus der wässerigen Lösung sich in Krystallen abzuscheiden.

Cloëz (3) liefs Luft, welche durch eine Lösung von kohlens. Alkali, dann durch verdünnte Schwefelsäure, dann über mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein geleitet war, lange Zeit (6 Monate) über verschiedene poröse Substanzen streichen; er fand erhebliche Salpetersäurebildung bei Stücken von Ziegelsteinen und von Bimsstein, die mit einer Lösung von kohlens. Kali befeuchtet waren; Spuren von Salpetersäurebildung bei Kreide, kalkigem Mergel, einem Gemenge von Kaolin und kohlens. Kalk; keine Salpetersäurebildung bei gebrannten Knochen, die mit kohlens. Kali befeuchtet waren, und bei Thon.

Atmosphärische Luft. R. D. Thomson (4) hat Untersuchungen veröffentlicht, welche er über die atmosphärische Luft während der Choleraepidemie 1854 zu London und namentlich über die Luft aus Krankenzimmern angestellt hat. Wir müssen bezüglich der Resultate, welche hauptsächlich auf die Beimengungen

(1) Jahresber. f. 1851, 329. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 360; Compt. rend. XLI, 1251; Instit. 1856, 1; Cimento II, 287; J. pr. Chem. LXVII, 368. — (3) Compt. rend. XLI, 935; Chem. Centr. 1856, 12. — (4) Instit. 1855, 447.

von Organismen in der Luft gehen und einen Bestandtheil der Atmosphäre, welcher als zu der Verbreitung der Cholera im näherer Beziehung stehend zu betrachten wäre, nicht ergaben, auf die Abhandlung selbst verweisen. Atmosphärische Luft.

Um das Ammoniakgas weniger feucht, als nach der gewöhnlichen Darstellungsweise, zu erhalten, so dafs es mit mehr Sicherheit mittelst Kali vollständig entwässert werden könne, empfiehlt A. Vogel d. j. (1), concentrirtes wässeriges Ammoniak mit festem Chlorcalcium zu sättigen und zu erwärmen, wo sich schon bei niedrigerer Temperatur ein von Wasserdampf freieres Gas entwickelt. Ammoniak.

Grailich (2) machte Mittheilungen über eine eigenthümliche Form von Salmiakkrystallen, welche aus s. g. Gaswasser dargestellt waren; dieselben scheinen Zwillinge einer Combination 2O2 . ∞O zu sein, mit ähnlicher Verzerrung ausgebildet, wie diefs Naumann (3) früher für Salmiakkrystalle, zu deren Darstellung gleichfalls Gaswasser das Rohmaterial abgegeben hatte, beschrieb.

Für die Eintheilung der Metalle in s. g. leichte und schwere war schon früher (4) als allgemeineres Unterscheidungsmerkmal betrachtet worden, dafs die s. g. leichten Metalle specifisch leichter, die s. g. schweren specifisch schwerer sind, als ihre Oxyde. H. Ludwig (5) hat neuerdings vorgeschlagen, die Metalle in leichte und schwere auf diese Grundlage hin einzutheilen. Metalle im Allgemeinen.

Bunsen und Matthiefsen haben die Metallreduction auf electrolytischem Wege, für welche der erstere schon früher (6) die Anwendbarkeit und die Bedingungen des günstigsten Erfolges nachwies, weiter bearbeitet. Metallreduction durch Electrolyse.

(1) N. Repert. Pharm. IV, 244; J. pharm. [3] XXVIII, 485. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 270. — (3) Jahresber. f. 1850, 292. — (4) Vgl. Kopp in Pogg. Ann. XLVII, 147. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 264; Pharm. Centr. 1855, 469. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 362; f. 1854, 318 ff.

Metallreduction durch Electrolyse.

Eine Mittheilung Matthiefsen's (1) betrifft vorzugsweise die Reduction der Metalle der alkalischen Erden. — Bei der Electrolyse der geschmolzenen Chlorverbindungen des Calciums, Baryums und Strontiums, wobei zwei grofse Platten von Kohle als Polenden in die geschmolzene Masse eintauchten, zeigten sich an beiden Polenden Flämmchen, herrührend von der Verbrennung des in fein zertheiltem Zustande abgeschiedenen Erdmetalls, und der electrische Strom wurde bald durch eine am negativen Polende sich bildende Schichte von Oxyd unterbrochen; die erkaltete Masse enthielt keine Metallkügelchen. — Bessere Resultate wurden erhalten, als dem negativen Polende nur geringe Dimensionen (die eines dünnen Platin- oder Eisendrahts) gegeben wurden, um eine möglichst grofse Dichtigkeit des electrischen Stroms (2) zu erzielen. Taucht in das geschmolzene Chlormetall, gegenüber einer Kohlenplatte als positivem Polende, ein stricknadeldicker Draht als negatives Polende ein, so wird Metall reducirt, welches indefs meistens an die Oberfläche der geschmolzenen Masse emporsteigend verbrennt und nur schwierig in zusammenhängenden Stücken reiner erhalten werden kann. Das Emporsteigen des Metalls kann durch Anwendung eines Platindrahts als negativen Polendes verhütet werden, wo das reducirte Metall sich mit etwas Platin legirt, dadurch ein gröfseres spec. Gewicht erhält und untersinkt, und aus der erkalteten und zerschlagenen Masse in Gestalt grofser Körner, doch verunreinigt durch Platingehalt, ausgelesen werden kann. Ein anderes Verfahren ist, zwei Chloride in einem solchen Aequivalentverhältnifs zusammen zu schmelzen, dafs ein leichtflüssigeres Doppelchlorid entsteht, und bei der Electrolyse die Temperatur so zu reguliren, dafs sich nur um

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 277; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 27; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 60; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 508; Pharm. Centr. 1855, 250; Chem. Gaz. 1855, 280; Arch. ph. nat. XXIX, 58; J. pharm. [3] XXVII, 475. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 319.

den negativen Pol eine erstarrte Kruste an der Oberfläche der geschmolzenen Masse bildet, unter und in welcher sich das reducirte Metall ansammelt; nach Beendigung des Versuchs giebt diese Kruste bei dem Zerdrücken unter Steinöl das Metall als kleine Bleche und Blättchen. Ein drittes Verfahren beruht darauf, die Ausscheidung des Metalls unmittelbar unter der Oberfläche der geschmolzenen Chloride durch einen zugespitzten Eisendraht als negatives Polende zu bewirken, wo das Metall an der Oberfläche schwimmend und dem Eisendraht adhärirend durch eine dünne Schichte geschmolzenen Chlorids vor der Oxydation so weit geschützt wird, dafs es sich zu senfkorngrofsen Massen ansammeln kann. Metallreduction durch Electrolyse.

Specielleres giebt Matthiefsen bezüglich der Reduction des Calciums an. Ein Gemische von 2 Aeq. Chlorcalcium mit 1 Aeq. Chlorstrontium und Chlorammonium wurde bis zur Verflüchtigung des letzteren in einem hessischen Tiegel geschmolzen, ein als positives Polende dienender Eisencylinder in die geschmolzene Masse gestellt und in diesen eine vorher glühend gemachte enge Thonzelle eingesenkt, die mit derselben geschmolzenen Mischung gefüllt war, so dafs letztere darin ½ bis 1 Zoll höher stand, als in dem Tiegel; in die in der Thonzelle enthaltene Masse wurde ein stricknadeldicker Eisendraht als negatives Polende eingeführt, die Temperatur so regulirt, dafs nur in der Thonzelle sich oberflächlich eine erstarrte Kruste bildete, und der Strom von 6 Kohlezinkelementen eine halbe bis eine Stunde lang hindurchgeleitet. Man erhält hierbei viel reducirtes Calcium, doch wurden bei vielen Versuchen nur einmal einige erbsengrofse geschmolzene Stücke dieses Metalls erhalten, während fast stets dasselbe sich in der erkalteten und zerschlagenen Masse als feines Pulver gleichsam eingesprengt fand. Bei dem Zerreiben dieser Masse unter kaltem starkem Alkohol lösen sich die Chloride, und das rückständige reducirte Metall oxydirt sich hierbei nur langsam, liefs sich indefs seiner grofsen Oxydbarkeit

Metallreduction durch Electrolyse.

tiums ist der des Calciums ähnlich, nur etwas dunkler; das spec. Gewicht wurde = 2,504 und 2,580 gefunden. In Beziehung auf die Verbrennungserscheinungen verhält sich das Strontium ähnlich wie das Calcium. — Für das spec. Gewicht des Calciums wurde 1,584, 1,566 und 1,584 gefunden. — Magnesium läfst sich, ohne dafs man vorher wasserfreies Chlormagnesium zu bereiten braucht, reducirt erhalten, indem man eine Mischung nahezu gleicher Gewichte von Chlorkalium und Chlormagnesium (genauer 4 MgCl auf 3 KCl; die Mischung wird erhalten, indem man einer Lösung von salzs. Magnesia eine dem Gehalt an Chlormagnesium entsprechende Menge Chlorkalium und etwas Chlorammonium zusetzt, und die trockene Masse schmilzt) der Electrolyse unterwirft; das Metall scheidet sich hier, specifisch schwerer als die geschmolzene Mischung, unten in derselben ab.

Bunsen (1) hat noch weiter folgende Resultate mitgetheilt, welche er mit Matthiefsen namentlich bezüglich der Reduction des Lithiums erhielt. In Chlorlithium, welches man in einem dickwandigen Porcellantiegel über der Weingeistlampe schmelzend erhält und durch das man den durch 4 bis 6 Kohlezinkelemente gelieferten electrischen Strom von einer Kohlenspitze zu einem stricknadeldicken Eisendraht gehen läfst, scheidet sich an dem letzteren alsbald reducirtes Lithium ab; die sich bildende Metallkugel kann man, da sie durch eine Schichte geschmolzenen Chlorlithiums vor Oxydation geschützt bleibt, mittelst eines kleinen löffelförmigen Spatels sammt dem Eisendraht herausnehmen und unter Steinöl von dem Draht ablösen. An dem wieder in das Chlorlithium gebrachten Draht scheidet sich alsbald eine neue Menge Lithium ab, so dafs man auch gröfsere Mengen Chlorlithium in kurzer Zeit

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 107; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 128; Pharm. Centr. 1855, 362; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 143; Ann. ch. phys. [3] XLV, 349; Arch. ph. nat. XXIX, 251; Sill. Am. J. [2] XX, 267.

reduciren kann. — Das Lithium ist silberweifs; auf der frischen Schnittfläche läuft es sofort gelblich an. Auf dem Probirstein gibt es einen grauen Strich (Calcium, Strontium und Baryum geben einen goldgelben, der des Baryums wird bei der Oxydation auf einen Augenblick kupferroth). In Beziehung auf zunehmende Härte folgen sich Natrium, Kalium, Lithium, Blei, Calcium, Strontium. Das Lithium ist sehr zähe und läfst sich zu feinem Drahte ausziehen; seine Festigkeit ist geringer als die des Bleies. Es läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenpressen schweifsen. Es schmilzt bei 180° (Calcium, Strontium und Baryum erst in der Glühhitze) und ist bei Rothglühhitze noch nicht flüchtig. Sein spec. Gewicht wurde = 0,598 und 0,589 gefunden. Bei Anwendung von destillirtem Wasser als Erregerflüssigkeit folgen sich in der electrischen Spannungsreihe, in der Ordnung vom positivsten Metall zum negativeren: Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Magnesium. Das Lithium oxydirt sich weniger leicht als Kalium und Natrium (Kalium giebt auf Papier einen weifslichgrauen, an der Luft zuerst verschwindenden Strich; Natrium einen mehr bläulichgrauen, sich etwas länger erhaltenden; Lithium einen bleigrauen, der Oxydation am längsten widerstehenden) und entzündet sich erst weit über 180°, wobei es ruhig unter intensiver Licht- und Wärmeentwickelung verbrennt. In Chlorgas, Sauerstoffgas, Bromdampf, Joddampf und auf kochendem Schwefel verbrennt das Lithium wie das Calcium und Strontium mit glänzendem weifsem Lichte, ebenso in trockenem kohlens. Gas. Auf Wasser schwimmt und oxydirt sich das Lithium wie Natrium, ohne jedoch zu schmelzen; auf rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure oxydirt es sich mit solcher Heftigkeit, dafs es dabei oft schmilzt und sich entzündet. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Lithium (auch das Calcium und Strontium) unter stürmischer Gasentwickelung, concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte nur langsam an. Kieselerde, Glas und Porcellan werden von Lithium

Metallreduction durch Electrolyse.

Metallreduction durch Electrolyse. schon unter 200°, von Calcium und Strontium erst in der Glühhitze reducirt.

Nach einem von Balard (1) der Pariser Academie abgestatteten Bericht beruhen sowohl Junot's (2) Angaben über die Reduction des Wolframs, des Siliciums u. a., als auch ähnliche der Academie später von Barse mitgetheilte auf Täuschung, und die von Beiden unter der Bezeichnung *Argyrolith* in den Handel gebrachten, eine weifse Oberfläche zeigenden und angeblich mit metallischem Wolfram überzogenen metallischen Gegenstände sind nur schwach versilbert.

Legirungen. C. Calvert und R. Johnson (3) haben eine Reihe von Versuchen über verschiedene Legirungen angestellt, welche sie für Verbindungen nach festen Verhältnissen halten. — *Legirungen von Eisen und Kalium.* Ein Gemenge von 12 Aeq. Eisen (Eisenfeile) und 8 Aeq. saurem weins. Kali gab, in einem Tiegel stark geglüht, eine Metallmasse, deren Zusammensetzung der Formel Fe_4K entsprach; diese Legirung hatte das Ansehen des Schmiedeeisens, liefs sich schmieden und schweifsen, war aufserordentlich hart, und oxydirte sich rasch an der Luft und im Wasser. Bei einem zweiten Versuche, wo Eisen und Weinstein in denselben Verhältnissen aber unter Zusatz von Holzkohlenpulver angewendet wurden, bildete sich eine in ihren Eigenschaften der vorhergehenden Legirung ähnliche Metallmasse, deren Zusammensetzung indessen der Formel Fe_6K entsprach. Ein Versuch, eine ähnliche Legirung durch Erhitzen von 437 Th. Eisen und 324 Th. kohlens. Kali hervorzubringen, blieb erfolglos. — *Legirungen von Eisen und Aluminium.* Bei zweistündigem Weifsglühen von 3 Aeq. Chloraluminium, 40 Aeq. Eisenfeile und 8 Aeq. Kalk wurde eine Metall-

(1) Compt. rend. XLI, 1069; Instit. 1855, 452. Erläuterungen von Barse Compt. rend. XLII, 241. — (2) Jahresber. f. 1853, 335. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLV, 454; Phil. Mag. [4] X, 240; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 282; im Ausz. Compt. rend. XLI, 529; Instit. 1855, 348; Pharm. Centr. 1855, 765; J. pr. Chem. LXVII, 212.

masse erhalten, deren Zusammensetzung (88 pC. Eisen und 12 pC. Aluminium) annähernd Fe_4Al war; dieselbe war sehr hart, liefs sich schmieden und schweifsen, rostete an feuchter Luft. Aus demselben Gemenge wurde bei Zusatz von Kohlenpulver im Essenfeuer eine Legirung von ähnlichen Eigenschaften erhalten, welche 87,9 pC. Aluminium und 12,1 Eisen enthalten habe (?); in der aus Chlorcalcium und Kohle bestehenden schlackigen Masse fanden sich viele silberweifse, äufserst harte, an feuchter Luft und selbst bei Einwirkung salpetriger Dämpfe nicht rostende Metallkügelchen, von der Zusammensetzung Al_2Fe_3, bei deren Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure das Eisen sich löste und das Aluminium zurückblieb. — *Legirungen von Kupfer und Aluminium.* Ein inniges Gemenge von 20 Aeq. Kupfer, 8 Aeq. Chloraluminium und 10 Aeq. Kalk gab nach einstündigem starkem Erhitzen unten im Tiegel eine geschmolzene Masse und darüber Kupferchlorür, und in dieser Masse kleine Kügelchen von der Zusammensetzung Cu_3Al; bei dem Erhitzen von 20 Aeq. Kupfer mit 8 Aeq. Chloraluminium ohne Zusatz von Kalk wurde eine Legirung erhalten, deren Zusammensetzung nahezu Cu_3Al war. — *Legirungen von Eisen und Zink.* Die Masse, welche sich in einem aus Zink und Zinn (nebst Blei, als der Verunreinigung dieser Metalle) bestehenden, zur Darstellung von s. g. galvanisirtem Eisen dienenden Bade absetzte, fanden Calvert und Johnson der Formel $FeZn_{12}$ entsprechend zusammengesetzt; sie hatte krystallinisches Gefüge, war sehr hart und schwer schmelzbar. Aus der dieses Bad bildenden geschmolzenen Masse, die ein grofses, 2½ Fufs (engl.) tiefes Gefäfs füllte, entnahmen sie Proben von der Oberfläche (*A*), aus der Mitte (*B*) und aus der untersten Schichte (*C*), und sie fanden die procentische Zusammensetzung :

	A	*B*	*C*
Zink . .	81,48	87,72	90,04
Zinn . .	13,60	10,03	8,64
Blei . .	4,72	2,25	1,32

Legirungen. Bezüglich der Legirungen Zn_6SnCu, $Zn_{10}SnPbCu$, $Zn_{20}Sn_2PbCu$, welche Calvert und Johnson durch das Zusammenschmelzen der Bestandtheile in den entsprechenden Verhältnissen erhielten, geben sie nur die Zusammensetzung an. Von anderen *Kupferlegirungen* erwähnen sie in derselben Weise Cu_4Zn_3, $Cu_{10}ZnSn$, $Cu_{18}ZnSn$; sie heben hervor, dafs diese Legirungen von concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. und Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. nur wenig (von der Schwefelsäure gar nicht) angegriffen werden, und glauben gerade hierin eine Stütze für die Betrachtungsweise zu finden, dafs die Metalle in diesen Legirungen nach festen Verhältnissen chemisch verbunden und nicht lediglich gemischt enthalten seien.

Oxyde im Allgemeinen. H. Rose hat Untersuchungen veröffentlicht über die verschiedenen Methoden, die Stärke der basischen Eigenschaften der Oxyde zu ermitteln.

In einer ersten Abtheilung (1) dieser Untersuchungen handelt Rose über das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Lösungen ammoniakalischer Salze und namentlich gegen die Lösung von Chlorammonium. Er ist überzeugt, dafs durch kein Mittel die schwach- oder stark-basische Eigenschaft der verschiedenen Metalloxyde so sicher erkannt werden kann, als durch die Behandlung derselben mit Lösungen geruchloser ammoniakalischer Salze, und namentlich mit einer Chlorammoniumlösung. Alle metallischen Basen von der atomistischen Zusammensetzung R_2O und RO zersetzen die Lösung des Chlorammoniums, entwickeln daraus Ammoniak und lösen sich auf, wenn ihre Chlorverbindungen löslich in Wasser sind. Selbst diejenigen Basen, welchen zwar unstreitig die Zusammensetzung RO zukommt, die aber doch schon zu den schwächeren gehören und durch kohlens. Baryt, bisweilen auch selbst

(1) Pogg. Ann. XCVI, 195. 436; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 333; J. pr. Chem. LXV, 317; Pharm. Centr. 1855, 612.

Oxyde im Allgemeinen.

durch Wasser aus den Lösungen ihrer Salze bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden können, sind fähig, bei dem Erhitzen mit einer Chlorammoniumlösung dieselbe zu zersetzen und sich aufzulösen. Dagegen sind die Basen von der atomistischen Zusammensetzung R_2O_3 sowie die, welche noch mehr Sauerstoffatome enthalten, nicht im Stande, selbst bei langem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung dieselbe zu zersetzen, und Rose glaubt, dafs durch das Verhalten der verschiedenen Oxyde gegen diese Lösung die atomistische Zusammensetzung der Basen am besten festgestellt werden könne. Er statuirt indefs selbst eine Ausnahme von dieser Regel, sofern er für die Beryllerde, welche die Chlorammoniumlösung zersetzen und sich auflösen kann, die Formel Be_2O_3 doch für die richtigere hält (vgl. bei Beryllerde).

In einer zweiten Abtheilung (1) seiner Untersuchungen zeigt Rose, dafs — während vermittelst des kohlens. Baryts oder anderer schwach basisch wirkender Substanzen, besonders aber vermittelst Chlorammoniumlösung, die verschiedenen Oxyde hinsichtlich ihrer stark- oder schwachbasischen Eigenschaften nur in zwei Abtheilungen gebracht werden — sich vermittelst Quecksilberchloridlösung drei Abtheilungen von Basen aufstellen lassen, und dafs man hierbei den Vortheil hat, sogleich durch die Farbe des dabei entstehenden Niederschlags zu erkennen, zu welcher von den drei Abtheilungen die mittelst Quecksilberchloridlösung geprüfte Base gehört. — Zu der ersten Abtheilung gehören die starken Basen, welche im Ueberschufs zu einer Quecksilberchloridlösung gesetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelben Niederschlag von reinem Quecksilberoxyd hervorbringen. Es sind diefs namentlich nur die Hydrate des Kalis, Natrons, Lithions, Baryts, Strontians und Kalks, sowie die Lösungen der kiesels. Alkalien. —

(1) Pogg. Ann. XCVI, 550; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 579; J. pr. Chem. LXVI, 191; Pharm. Centr. 1855, 735; Instit. 1856, 111.

Oxyde im Allgemeinen.

Zu der zweiten Abtheilung gehören die minder starken Basen oder starke Basen, deren stark-basische Eigenschaften durch die Verbindung mit einer schwachen Säure in etwas abgestumpft sind. Sie geben in der Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von rothbrauner Farbe, der aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid besteht, in welcher selbst durch einen Ueberschufs der Base bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorid nicht in Oxyd verwandelt werden kann. Mittelst der Quecksilberchloridlösung kann man daher auch die Stärke mancher schwachen Säure prüfen, deren Verbindung mit einer starken Base diese in eine andere Abtheilung bringt, als wohin sie im reinen Zustande gehört. In diese zweite Abtheilung gehören die einfach-kohlens. Alkalien, das anderthalbfach-kohlens. Natron, die einfach- und die zweifach-bors. Alkalien, die bors. Salze der alkalischen Erden, die Magnesia, das Magnesiahydrat, die Verbindungen der kohlens. Magnesia mit Magnesiahydrat, die künstlich dargestellte wasserhaltige einfach-kohlens. Magnesia, das Silberoxyd und das kohlens. Silberoxyd (doch betrachtet es Rose als schwierig zu entscheiden, ob das Silberoxyd zur ersten oder zur zweiten Abtheilung zu rechnen sei), ferner gewissermafsen einige phosphors. und pyrophosphors. Alkalien. — Zu der dritten Abtheilung gehören die vielen Basen, welche die Quecksilberchloridlösung nicht zersetzen; dahin gehören auch die zweifach-kohlens. Alkalien und die kohlens. Salze der alkalischen Erden. Rose schliefst, die Kohlensäure müsse auf nassem Wege als stärkere Säure wirken, als die Borsäure, da nicht nur die zweifach-bors. Alkalien, sondern auch die einfach- und die zweifach-bors. Salze der alkalischen Erden die Quecksilberchloridlösung zersetzen; die Kohlensäure und die Borsäure sind auf nassem Wege stärkere Säuren als die Kieselsäure, deren Verbindungen mit Alkalien sich gegen Quecksilberchloridlösung wie wässerige Alkalien verhalten. Zu der dritten Abtheilung rechnet Rose auch die natürlich vorkommende wasserfreie einfach-kohlens. Magnesia.

Rochleder (1) hat, anknüpfend an seine früheren Betrachtungen (2) über Säuren und Basen, seine Ansichten über die Oxyde R_2O_3 mitgetheilt. Er glaubt, dafs diese als dreisäurige Basen 3 At. Sauerstoff aufserhalb des Radicals enthalten, als einbasische Säuren aber 1 At. Sauerstoff und dann die Constitution $(R_2O_2)O$ haben. So unterscheidet er z. B. basische Thonerde Al_2O_3, deren Hydrat $Al_2O_3 + 3 HO$ ist, von saurer Thonerde $(Al_2O_2)O$, deren Hydrat $(Al_2O_2)O + HO$ ist, und sucht in dem verschiedenen Verhalten dieser Hydrate gegen Säuren eine Stütze für seine Ansicht. In ähnlicher Weise urtheilt er über die anderen, der Thonerde analogen Oxyde R_2O_3. **Oxyde im Allgemeinen.**

C. Graf (3) und E. Riegel (4) erhielten bei der Darstellung von Aetzkali nach dem von Wöhler (5) angegebenen Verfahren das Präparat nicht rein von salpetriger und Salpetersäure. Nach Geuther (6) läfst sich indessen allerdings nach diesem Verfahren ein von salpeters. und salpetrigs. Kali vollkommen freies Kalihydrat erhalten. **Kalium. Kali.**

Zur Darstellung von reinem *kohlens. Kali* aus Weinstein empfiehlt Bloch (7), den Weinstein mit einer äquivalenten Gewichtsmenge Kreide zu kochen, die von dem weins. Kalk abfiltrirte Lösung von neutralem weins. Kalk nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure durch etwas salpeters. Silberoxyd von Chlor zu befreien, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem eisernen Kessel zur Trockene abzudampfen und den Rückstand zu glühen, die glühende Masse mit etwas Wasser zu besprengen, um das gebildete Cyankalium zu zerstören, dann auszulaugen und den Auszug zur Trockene einzudampfen. Dieses Verfahren soll dadurch, dafs man die im weins. Kalk ent- **Kalisalze.**

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 364; Pharm. Centr. 1855, 401; Chem. Gaz. 1855, 291. — (2) Jahresber. f. 1854, 374. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 65. — (4) N. Jahrb. Pharm. III, 261. — (5) Jahresber. f. 1853, 336. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 223. — (7) Compt. rend. XL, 364; J. pr. Chem. LXIV, 319.

Kalisalze. haltene Weinsäure noch gewinnen kann, ein öconomisches sein. — Nach Wicke (1) enthält der nach dem Verpuffen von 1 Th. gepulvertem Weinstein und ½ Th. Salpeter bleibende Rückstand nicht so viel Cyankalium, dafs der Cyangehalt in Form von Berlinerblau nachgewiesen werden könnte, aber er enthält cyans. Kali, das mittelst heifsen Weingeistes ausgezogen werden kann, und welches die Ammoniakentwickelung bei dem Besprengen des Rückstandes mit Wasser und das Auftreten eines stechenden und durchdringenden Geruchs bei dem Uebergiefsen desselben mit Salzsäure verursacht. — Riegel (2) empfiehlt zur Darstellung von reinem kohlens. Kali, Holzkohle durch längeres Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, dann durch Auskochen mit reinem Wasser, Trocknen und Glühen zu reinigen, Salpeter durch Umkrystallisiren, dann durch Befeuchten mit $\frac{1}{16}$ reiner Salpetersäure und wenig Wasser und Eindampfen unter Umrühren von Chlor zu befreien, ein inniges Gemenge von 3 Th. des gereinigten Salpeters und 2 Th. gereinigter Kohle nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel einzutragen, dann noch ½ Stunde zu glühen, und die Masse nach dem Erkalten auszulaugen. Zinkeisen (3) nimmt auf 10 Th. gereinigten Salpeter 3 Th. fein gepulverte, vorher mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschene Kohle.

Penny (4) hat Mittheilungen gemacht über ein eigenthümlich plattenförmig sich ausscheidendes, hauptsächlich aus *einfach-schwefels. Kali* bestehendes Product, welches bei der technischen Verwerthung des Kelps zu Glasgow gewonnen und dort als *Plate-sulphate of Potash* bezeichnet wird. Es setzt sich aus dem wässerigen Auszug des Kelps, wenn dieser bis zur beginnenden Ausscheidung von Salz concentrirt wurde, bei dem Abkühlen ab (manchmal wird

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 43; J. pr. Chem. LXV, 128. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 263. — (3) Zeitschr. Pharm. 1856, 65. — (4) Phil. Mag. [4] X, 401; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 216; Chem. Centr. 1856, 10; J. pharm. [3] XXIX, 396.

es auch so dargestellt, dafs man durch Concentriren von Kelplauge eine körnige Krystallmasse, deren Gehalt zwischen 32 und 65 pC. an schwefels. Kali wechselt, sich abscheiden läfst, diese Salzmasse in schwächerer Kelplauge löst, und die Flüssigkeit nach dem richtigen Concentriren erkalten läfst); über die ausgeschiedene Salzmasse bringt man wiederholt neue Mengen warm gesättigter Lauge, wodurch Salzkuchen von immer zunehmender Dicke erhalten werden. Bei dem Auskrystallisiren dieses Salzes, namentlich wenn die Temperatur der Flüssigkeit unter 38° gesunken ist, findet lebhafte Lichtentwickelung statt, welche durch Reiben des ausgeschiedenen Salzes in der Flüssigkeit, Zerbrechen der oberflächlich gebildeten Salzkrusten, Berührung warm gesättigter Flüssigkeit mit einer bereits erkalteten Krystallmasse u. a. noch gesteigert werden kann. Bei dem Umkrystallisiren des Salzes findet keine Lichtentwickelung statt. Bei fractionirter Krystallisation scheidet sich das plattenförmige Salz häufig unverändert wieder ab, theilweise wird es aber zu schwefels. Kali (in den ersten) und schwefels. Natron (in den letzten Krystallisationen es begleitend) zerlegt. Für die Zusammensetzung des plattenförmigen Salzes nimmt Penny nach vielen, aber nicht nach den Einzelresultaten mitgetheilten Analysen die Formel $3(KO, SO_3) + NaO, SO_3$ an. Dieses Salz fand er leichter schmelzbar als das reine schwefels. Kali, auch leichter löslich in Wasser (100 Th. Wasser lösen davon bei 103° 40,8 Th.); sein spec. Gewicht fand er = 2,668 für fein gepulverte Krystalle, 2,671 nach dem Schmelzen (für reines schwefels. Kali fand er 2,644 für fein gepulverte Krystalle, 2,657 nach dem Schmelzen). — Es ist zu bedauern, dafs Penny Nichts über die Krystallform dieses Salzes angegeben hat, welche vielleicht mit der des rhomboëdrischen schwefels. Kalis (tafelförmigen Combinationen) übereinstimmt, das, auch in einer Kelp-Fabrik zu Glasgow erhalten, von Mitscherlich (1) untersucht wurde.

Kalisalze.

(1) Pogg. Ann. LVIII, 468.

Kalisalze. Bei dem Erkalten einer einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure enthaltenden Lösung von schwefels. Kali erhielt Marignac (1) das *zweifach-schwefels. Kali* KO, SO_3 + HO, SO_3 in (durch Vorherrschen von 0P) tafelförmigen Krystallen, einer rhombischen Combination 0P . P . $\bar{P}\infty$. ½ $\bar{P}\infty$. Es ist P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 88°12′, im brachydiagonalen = 103°18′, 0P : P = 108°38′, 0P : $\bar{P}\infty$ = 113°59′, 0P : ½ $\bar{P}\infty$ = 131°40′.

Zur Darstellung des *salpetrigs. Kali's* empfiehlt A. Stromeyer (2), in einer eisernen Pfanne 1 Th. Salpeter zu schmelzen und 2 Th. Blei unter stetem Umrühren zuzusetzen, wo sich das Blei schon bei dunkler Glühhitze oxydirt, dann die Hitze zum sichtbaren Glühen zu steigern (hierbei tritt oft eine, bei Operation mit weniger als ½ Pfund Salpeter indessen gefahrlose, Feuererscheinung ein), um die Oxydation des Bleies zu vollenden, die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, aus der Flüssigkeit einen geringen Gehalt an Bleioxyd mittelst Kohlensäure und das dann noch gelöst bleibende Bleioxyd durch etwas Schwefelammonium zu fällen, zur Trockene einzudampfen und den Rückstand, zur Zerstörung von etwa gebildetem unterschwefligs. Kali, bis zum Schmelzen zu erhitzen. Salpetrigs. Natron lasse sich ebenso darstellen.

A. Vogel d. j. (3) hat Untersuchungen angestellt über die Zersetzung salpeters. Salze, namentlich des *salpeters. Kali's*, durch Kohle; die Schlufsfolgerungen, zu welchen er gelangt, sind folgende. Die Oxydation des mit salpeters. Kali gemischten Kohlenstoffs geht vollständig und ohne Feuererscheinung vor sich bei einer Temperatur, welche die des schmelzenden salpeters. Kali's kaum übersteigt; hierbei oxydirt sich der Kohlenstoff nur zu Kohlensäure,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 33. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 330. — (3) Aus d. Abhandl. d. Academie zu München in N. Jahrb. Pharm. IV, 1.

nie zu Kohlenoxydgas, und die Salpetersäure wird je nach den Umständen zu Stickgas, Stickoxyd und salpetriger Säure zersetzt. Je nach den Temperaturverhältnissen und den relativen Mengen des Kohlenstoffs und des salpeters. Kali's befindet sich das Kali nach dem Zersetzungsprocefs als salpetrigs. und kohlens. Kali, begleitet von unzersetztem salpeters. Kali, als Gemenge dieser drei Salze im Rückstand. Die vor sich gehenden Zersetzungen erläutert Vogel durch folgende Gleichungen: wenn im Rückstand salpetrigs. Kali ist: $KO, NO_5 + C = KO, NO_3 + CO_2$; wenn im Rückstand kohlens. Kali ist und das Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickgas besteht: $2(KO, NO_5) + 5C = 2(KO, CO_2) + 3CO_2 + 2N$; wenn im Rückstand kohlens. Kali ist und das Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickoxyd besteht: $2(KO, NO_5) + 3C = 2(KO, CO_2) + CO_2 + 2NO_2$; der letztere Procefs trete nur untergeordnet in Begleitung des vorhergehenden und nicht selbstständig auf. — Kohlenoxydgas wirkt nicht zersetzend auf schmelzendes salpeters. Kali, oxydirt sich hingegen im Entstehungszustande in einem Gemenge aus oxals. und salpeters. Kali zu Kohlensäure schon bei einer Temperatur, bei welcher das oxals. Kali für sich noch beständig ist. — Zur Darstellung chemisch reinen salpetrigs. Kali's ist es dem bisherigen Verfahren, das salpeters. Kali für sich zu glühen, vorzuziehen, das schmelzende salpeters. Kali durch Zusatz von Kohle zu reduciren. — Zur Auffindung von geringen Mengen von Kohle durch Bildung von kohlens. Kali mittelst Schmelzen mit salpeters. Kali ist ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden, da sich bei einem solchen Ueberschusse kein kohlens., sondern nur salpetrigs. Kali bildet. Kalisalze.

Ueber eine eigenthümliche Efflorescenz von *Chlorkalium*, aus einer durch unvollkommenes Schmelzen von Kieselerde mit kohlens. Kali erhaltenen und mit Salzsäure behandelten Masse, hat Warington (1) Mittheilung gemacht; das

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 80; J. pr. Chem. LXV, 251.

reine Chlorkalium bildete Büschel dünner Fäden, welche unter dem Miscroscop betrachtet aus vielen auf einander gesetzten Würfeln bestanden.

Natrium. Natronsalze.

Nach Payen (1) hat das *kohlens. Natron* ein Maximum der Löslichkeit bei 36°; 100 Th. Wasser lösen bei 14° 60,4, bei 36° 833, bei 104° (dem Kochpunct der gesättigten Lösung) 445 Th. NaO, $CO_2 + 10HO$. Loewel (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs dieses Resultat von ihm bereits gefunden worden war (3). — Später hat Loewel (4) noch Folgendes mitgetheilt. Die Abnahme der Löslichkeit des kohlens. Natrons bei steigender Temperatur über 38° beruht darauf, dafs es alsdann in dem Wasser als NaO, $CO_2 + HO$ aufgelöst ist; dieses Salz, welches sich bei dem Einkochen einer bei 104° gesättigten Lösung abscheidet, ist in kaltem Wasser löslicher als in heifsem, und bei dem Abkühlen in einem verschlossenen Gefäfse löst die Lösung die Krystalle wieder auf, die sich während des Einkochens abgeschieden hatten, und zwar in immer zunehmender Menge selbst noch bei Temperaturen, welche unter 38° herabgesunken sind; in einer solchen Lösung können bei 15 bis 20° auf 100 Th. Wasser 52,4 Th. wasserfreies kohlens. Natron (oder etwa 1290 Th. NaO, $CO_2 + 10HO$) enthalten sein. Es ist indefs schwierig, eine solche Lösung so weit abzukühlen, ohne dafs ein anderes Hydrat des kohlens. Natrons in ihr entsteht, welches eine andere Löslichkeit hat. Diese anderen Hydrate, NaO, $CO_2 + 10HO$ und die zwei Modificationen von NaO, $CO_2 + 7HO$, welche Loewel beschrieben (5), haben sämmtlich eine mit (von 0 bis 34°) wachsender Temperatur zunehmende Löslichkeit, aber über 34° scheinen sie alle in das Hydrat NaO, $CO_2 + HO$ überzugehen, und darauf, dafs dieses nun eine abnehmende Löslichkeit besitzt, beruht das Auftreten eines Maximums der Löslichkeit.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 288; J. pharm. [3] XXVII, 288; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 128; Pharm. Centr. 1855, 272. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 488. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 333. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 327. — (5) Jahresber. f. 1851, 332 f.

Rammelsberg (1) fand für die Zusammensetzung monoklinometrischer Krystalle von *schwefligs. Natron*, deren Form er untersuchte (2), NaO, SO_2 + 6 HO; frühere Analysen (3) hatten ihm in diesem Salz 7 Aeq. Wasser ergeben. Natronsalze.

Briegleb (4) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung des *phosphors.* und des *arsens. Natrons* auf Flufsspath in der Glühhitze.

Die Untersuchung wurde zunächst ausgeführt zur Entscheidung der Frage, ob sich nicht durch die Einwirkung von phosphors. Natron auf Fluorcalcium Fluornatrium mit Vortheil darstellen lasse. Um 3 NaO, PO_5 auf 3 CaFl einwirken zu lassen, wo die Bildung von 3 CaO, PO_5 und 3 NaFl möglich wäre, wurden 1 Aeq. 2 NaO, PO_5, 1 NaO, CO_2 und 3 CaFl in einem hessischen Tiegel bis zum Austreiben der Kohlensäure und Bildung von 3 NaO, PO_5 vorsichtig erhitzt, dann die Temperatur zur Rothglühhitze gesteigert und die geschmolzene Masse gut umgerührt; die ausgegossene Masse war nach dem Erkalten krystallinisch, veränderte sich nicht an der Luft, enthielt (namentlich in dem zuletzt ausgegossenen Theil) kleine Krystallnadeln von Apatit (5). Bei dem Auskochen der fein gepulverten Masse mit Wasser löste sich nur wenig; die alkalisch reagirende Lösung enthielt phosphors. Natron und Fluornatrium, das sich bei dem Abdampfen in krystallinischen Rinden absetzte und durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, Auflösen durch längeres Behandeln mit Wasser, Abscheiden durch Verdampfen des meisten Wassers und nochmaliges Auswaschen mit Wasser rein erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem Fluornatrium nach diesem langwierigen Verfahren war indessen nur gering. Kein besserer Erfolg wurde erzielt bei Anwendung eines

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Krystallographische Chemie, 67. — (3) Pogg. Ann. LXVII, 246. — (4) Ueber die Einwirkung des phosphors. Natrons auf Flufsspath in der Glühhitze (Dissertation), Göttingen 1855; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 95; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 157. — (5) Ueber die Bildung von Apatit unter diesen Umständen vgl. Jahresber. f. 1852, 10.

Natronsalze. Gemenges in den Verhältnissen 1 Aeq. CaO, 2 Aeq. CaFl und 1 Aeq. 2 NaO, PO_5, oder wenn der Flufsspath auch in etwas gröfserer Menge angewendet wurde. — Wenig Fluorkalium wurde auch nur aus der Masse erhalten, die durch Zusammenschmelzen von phosphors. Kali und Fluorcalcium dargestellt war.

Dafs bei den Schmelzungen von phosphors. Natron mit Fluorcalcium in den angegebenen Verhältnissen nur ein Theil des letzteren zersetzt wird, beruht auf der Bildung eines eigenthümlichen Doppelsalzes 3 NaO, PO_5 + NaFl, welches bei dem Glühen mit überschüssigem Fluorcalcium nicht zersetzt wird. Dieses Doppelsalz kann krystallisirt erhalten werden, wenn man die geschmolzene Masse nach dem Pulvern, statt sie mit Wasser auszukochen, mit mäfsig warmem Wasser längere Zeit digerirt, und das Filtrat dann im Wasserbade concentrirt; aus dieser Flüssigkeit krystallisiren wasserklare harte Reguläroctaëder (mit untergeordnet auftretenden Flächen von $\infty O \infty$ und ∞O), von 2,2165 spec. Gew. bei 25° und der Zusammensetzung 3 NaO, PO_5 + NaFl + 24 HO. 1 Th. krystallisirtes Doppelsalz braucht bei 25° 8,31 Th. Wasser zur Lösung (die Lösung hat das spec. Gewicht 1,0329), bei 70° 1,74 Th. Wasser (spec. Gewicht der Lösung 1,1091). Bei dem Concentriren der Lösung durch Einkochen derselben scheidet sich Fluornatrium aus. — Für die Darstellung dieses Doppelsalzes schmilzt man am besten ein Gemenge von 2½ Gewichsth. NaO, CO_2, 4 Th. 2 NaO, PO_5 und 1 Th. CaFl, und digerirt die geschmolzene Masse mit Wasser; man erhält es auch bei mehrtägigem Digeriren von fein gepulvertem Kryolith (3 NaFl + Al_2Fl_3) mit einer Lösung von phosphors. Natron und Aetznatron, und freiwilliges Verdunsten der Lösung (diese enthält auch Thonerde, von welcher die Krystalle des Doppelsalzes durch Umkrystallisiren zu befreien sind); es entsteht auch bei dem Mischen der Lösung von Fluornatrium mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron und Aetznatron (bei Anwendung concentrirter Lö-

sungen scheidet sich das Doppelsalz sofort in kleinen Krystallen aus). — Es gelang nicht, diesem Doppelsalz entsprechende Verbindungen darzustellen, in welchen das Natrium durch Kalium oder Ammonium, oder das Fluor durch Chlor ersetzt wäre. Natronsalze.

Eine entsprechende Verbindung von arsens. Natron liefs sich indessen leicht erhalten durch Einwirkung von arsens. Natron auf Flufsspath. Briegleb fand es am zweckmäfsigsten, die Darstellung des arsens. Natrons 3 NaO, AsO_5 und die Einwirkung desselben auf den Flufsspath in Eine Operation zu vereinigen, nämlich ein trockenes Gemenge von 1 Gewichtsth. Flufsspath, 1 Th. arseniger Säure, 4 Th. kohlens. Natrons und 3 Th. salpeters. Natrons nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel zu bringen und zuletzt die ganze Masse bis zum vollständigen Schmelzen stärker zu erhitzen (bei Ausführung der Operation in einem gut ziehenden Windofen schaden die hierbei auftretenden Dämpfe nicht); die geschmolzene Masse wird gepulvert mit Wasser digerirt und die Lösung zum Krystallisiren gebracht. Die entstehenden Krystalle, 3 NaO, AsO_5 + NaFl + 24 HO, sind Reguläroctaëder, häufig undurchsichtig, von 2,849 spec. Gew. bei 25°; sie lösen sich bei 25° in dem 9,55fachen Gewicht Wasser (spec. Gew. der Lösung 1,0343), bei 75° in dem 1,998fachen Gewicht Wasser (spec. Gew. der Lösung 1,194). — Eine entsprechende, Kalium an der Stelle des Natriums enthaltende Verbindung war auch hier nicht zu erhalten.

Briegleb glaubt diese Doppelsalze von phosphors. und arsens. Natron mit Fluornatrium, welche ganz das äufsere Ansehen des Alauns haben, als wirklich mit diesem isomorph betrachten zu können; doch ist in der Zusammensetzung und den näheren Bestandtheilen beider Arten von Doppelsalzen, aufser dem gemeinsamen Gehalt an 24 Aeq. Krystallwasser, Nichts Analoges.

Ueber das reducirte Lithium vgl. S. 324 f. Lithium.

Lithion und Lithionsalze.

Hugo Müller (1) hat die von ihm früher (2) angegebene Darstellung des Lithions aus dem Triphyllin von Zwiesel in folgender Weise abgeändert. Das gröblich zerkleinerte Mineral wird in concentrirter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Salpetersäure bis zur Ueberführung des Eisens in Oxyd und dann mit Eisenchlorid versetzt. Nach dem Abdampfen zur Trockne wird der Rückstand gepulvert und mit siedendem Wasser ausgezogen, wobei phosphors. Eisenoxyd ungelöst bleibt und Chlormangan und Chlorlithium nebst einer Spur Eisen in Lösung gehen. Das Mangan wird mittelst einer Lösung von Schwefelbaryum abgeschieden, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Zur weiteren Reinigung des in der Lösung enthaltenen Lithions kann man diese zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit krystallisirter Oxalsäure erhitzen, und das entstehende oxals. Lithion durch Glühen in kohlens. umwandeln; oder man kocht die das Lithion enthaltende Lösung unter Zusatz von Salpetersäure, bis die Salzsäure ausgetrieben ist, dampft dann zur Trockne ein, glüht das salpeters. Lithion mit Kupferspähnen, zieht das caustische Lithion mittelst kochenden Wassers aus, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und erhitzt sie während einiger Zeit bis zum Kochen, und gewinnt auf diese Art reines kohlens. Lithion. — Alexander Müller (3) empfiehlt zur Darstellung von Lithion aus dem bei Zinnwald und Altenberg im Erzgebirge vorkommenden Lithionglimmer, diesen zu schmelzen (was in einem Windofen leicht erfolgt), die taigig gewordene Masse aus dem Tiegel zu nehmen (welcher sofort mit frischem Glimmer beschickt werden kann), sie nach dem Erkalten fein gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei anzurühren, diesen stark zu glühen bis keine Schwefelsäure mehr verdampft, das gröblich gepulverte Glühproduct mit Wasser

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 350. — (2) Jahresber. f. 1853, 337. — (3) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 308.

auszulaugen, die Lösung mit Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction zu versetzen und zu kochen, die auf diese Art von Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Magnesia befreite Flüssigkeit zur Krystallisation einzudampfen, nach dem Auskrystallisiren von Gyps und schwefels. Kali (wenn die sich ausscheidenden Krystalle nach dem Abspülen deutliche Lithionreaction zeigen) die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlens. Natron fast bis zur Bildung einer Krystallhaut einzukochen, und dann das ausgeschiedene kohlens. Lithion (welches mit etwas schwefels. Kalk verunreinigt sein kann) abzufiltriren und mit kaltem Wasser zu waschen. Lithion und Lithionsalze.

Kremers (1) hat die Löslichkeit des *schwefels. Lithions* in Wasser für verschiedene Temperaturen bestimmt. Das Salz ist löslicher in kaltem als in heifsem Wasser; 1 Gewichtsth. wasserfreies Salz braucht bei 0° 2,83, bei 20° 2,91, bei 45° 3,06, bei 65° 3,30, bei 100° 3,42 Th. Wasser zur Lösung.

Nach Schwarzenberg (2) beruht das Vermögen des *kohlens. Baryts*, im feuchten Zustand das durch Schwefelsäure geröthete Lackmuspapier zu bläuen, nicht auf einer eigentlichen alkalischen Reaction des kohlens. Baryts, sondern auf der Zersetzung desselben mit dem schwefels. Alkali im gerötheten Lackmus, wo kohlens. Alkali entsteht, das die Bläuung bewirkt. Durch Essigsäure geröthetes Lackmuspapier wird durch feuchten kohlens. Baryt nicht gebläut. Baryum. Barytsalze.

Unterschwefels. Baryt krystallisirt nach Marignac (3) bei dem freiwilligen Verdunsten leicht in deutlichen glänzenden Krystallen $BaO, S_2O_5 + 4 HO$, welche an trockener Luft ziemlich rasch verwittern. Die monoklinometrischen Krystalle zeigen die Flächen $\infty P . 0 P . \infty P \infty . + P . + \frac{1}{3} P . - P . - P \infty . (P \infty)$. Es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°46′, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst

(1) Pogg. Ann. XCV, 468. — (2) Beiträge zur Kenntnifs der Kobaltverbindungen, und über die Trennung des Nickels vom Eisen (Zürich, 1855), S. 31. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 80.

Barytsalze. $= 83^\circ 18'$, $+ P : + P$ daselbst $= 98^\circ 42'$, $- P : - P$ daselbst $= 102^\circ 53'$, $0 P : \infty P \infty = 85^\circ 44'$, $0 P : \infty P = 92^\circ 43'$, $0 P : - P \infty = 139^\circ 16'$. — Die Form der Krystalle $BaO, S_2O_5 + 2 HO$ fand Marignac übereinstimmend mit Heeren's (1) Angaben, mit welchen auch Rammelsberg's (2) Messungen annähernd übereinkommen.

An den rhombischen Krystallen des *Chlorbaryums* $BaCl + 2 HO$ beobachtete Marignac (3), in naher Uebereinstimmung mit den von Haidinger und Kobell früher erhaltenen Resultaten (4), $\infty P : \infty P = 93^\circ 20'$, $0 P : \frac{1}{2} \breve{P} \infty = 142^\circ 35'$, $0 P : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 140^\circ 57'$. An den von ihm untersuchten Krystallen zeigten sich die Flächen $P . 0 P . \frac{1}{2} P . \infty P . 4 \bar{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . \frac{1}{2} \breve{P} \infty . \frac{1}{2} \breve{P} \infty$.

Aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung des *überchlors. Baryts* erhielt Marignac (5) leicht lösliche und etwas zerfliefsliche Krystalle von der Zusammensetzung $BaO, ClO_7 + 4 HO$ und hexagonaler Form, Prismen ∞P, welche (aus Wasser krystallisirt) durch P oder (aus Alkohol krystallisirt) $\frac{1}{2} P$ zugespitzt waren. $P : P$ in den Endkanten $= 130^\circ 31'$, $\frac{1}{2} P : \frac{1}{2} P$ daselbst $= 144^\circ 38'$, $\infty P : P = 146^\circ 50'$, $\infty P : \frac{1}{2} P = 127^\circ 25'$.

Strontium. Die glänzenden, an der Luft aber allmälig verwitternden Krystalle des unterschwefligs. Strontians $SrO, S_2O_2 + 5 HO$, welche Rammelsberg (6) als rhombisch betrachtet hatte, sind nach Marignac (7) monoklinometrisch. Es sind, durch das Vorherrschen von $0 P$ tafelförmige, Combinationen $0 P . (P \infty) . + P . - P . + 2 P 2 . - 2 P 2 . \infty P \infty$. Im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $+ P : + P = 76^\circ 34'$, $- P : - P = 90^\circ 31'$, $+ 2 P 2 : + 2 P 2 = 114^\circ 16'$, $- 2 P 2 : - 2 P 2 = 121^\circ 29'$, $0 P : + P = 82^\circ 44'$, $0 P : - P = 117^\circ 11'$, $0 P : + 2 P 2 = 92^\circ 35'$, $0 P : - 2 P 2 = 115^\circ 53'$, $0 P . \infty P \infty$

(1) Pogg. Ann. VII, 172. — (2) Krystallographische Chemie, 72. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 13. — (4) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 43. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 62. — (6) Krystallographische Chemie, 63. — (7) In der S. 16 angef. Schrift, 28.

$= 107^\circ 32'$, $0P : (P\infty) = 112^\circ 5'$. Die Krystalle sind leicht spaltbar parallel 0 P; parallel der letzteren Fläche sind auch die Krystalle bei den häufig vorkommenden Zwillingsbildungen zusammengewachsen, wo dann an dem einen Ende nur + P und + 2 P 2, an dem andern nur — P und — 2 P 2 den Krystall anscheinend in rhombischer Combination begrenzen. Strontium.

Bei Zusatz einer concentrirten Lösung gleicher Aequivalente der salpeters. oder salzs. Salze von Kalk und Magnesia zu einem grofsen Ueberschufs einer gesättigten Lösung von zweifach-kohlens. Natron scheidet sich, nach J. Roth (1), zuerst ein voluminöser feiner (aus mikroscopischen Kügelchen bestehender) Niederschlag aus, welcher allmälig unter Kohlensäureentwickelung zu Krystallen von $CaO, CO_2 + 5 HO$ wird; die Magnesia bleibt nebst etwas Kalk anfangs gelöst, bei längerem Stehen bilden sich Nadeln von wasserhaltiger kohlens. Magnesia. Die von dem krystallinisch gewordenen Niederschlag rasch abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz eines weiteren Aeq. Kalksalz wiederum einen Niederschlag von $CaO, CO_2 + 5 HO$ und so fort, bis bei gröfserer Verdünnung sich Kugeln von kohlens. Kalk ausscheiden, die allmälig zu Kalkspath werden. Der wasserhaltige kohlens. Kalk bildet sich nicht, wenn die Temperatur der Lösungen über 18° ist (es entsteht alsdann nur ein zu Kalkspathkrystallen werdender Niederschlag); nicht, wenn die Lösung des zweifach-kohlens. Natrons zu überschüssiger Lösung des Kalk- und Magnesiasalzes gesetzt wird, oder wenn die Lösungen verdünnter sind, oder wenn der Kalk im Verhältnifs zur Magnesia überschüssig in der Lösung ist; auch nicht, wenn zweifach-kohlens. Kali statt des zweifach-kohlens. Natrons angewendet wird. Die Krystalle von $CaO, CO_2 + 5 HO$ zersetzen sich in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, wie auch in Wasser, an der Luft und bei Abschlufs derselben rasch unter Trübung. Calcium.

(1) Pogg. Ann. XCV, 172; J. pr. Chem. LXV, 258.

Magnesium. Magnesiasalze.

In einer Auflösung von *kohlens. Magnesia* in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bildeten sich bei dem langsamen Verdunsten der Kohlensäure glänzende (an der Luft jedoch verwitternde) monoklinometrische Krystalle, nach Marignac (1) von der Zusammensetzung $MgO, CO_2 + 4 HO$ und mit den Flächen $\infty P . \infty P 2 . \infty P \infty . 0 P . (P \infty) . + P . - P . + P \infty . + 2 P \infty$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 63° 54′, $+ P : + P$ daselbst = 96° 13′, $- P : - P$ daselbst = 106° 9′, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst = 93° 11′, $0 P : \infty P$ = 96° 5′, $0 P : \infty P \infty$ = 101° 33′, $0 P : + P$ = 128° 30′, $0 P : - P$ = 135° 15′, $0 P : + P \infty$ = 146° 46′, $0 P : + 2 P \infty$ = 123° 27′. — Zugleich mit dem vorhergehenden Salze hatten sich auch rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $MgO, CO_2 + 3 HO$ abgeschieden; die ziemlich glänzenden, aber stark gestreiften Krystalle zeigten die Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0 P . \breve{P} \infty$; es wurde annäherungsweise gefunden $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 116°, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ daselbst = 133°. — Bekanntlich giebt es auch noch ein nach Brooke's (2) Messungen monoklinometrisch krystallisirendes Salz $MgO, CO_2 + 5 HO$.

Für das aus der Lösung von *Chlormagnesium und Chlorkalium* in hexagonalen Formen (3) krystallisirende Doppelsalz fand Rammelsberg (4) dieselbe Zusammensetzung, welche Liebig (5) für das aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen anschiefsende gefunden hatte, nämlich $2 MgCl + KCl + 12 HO$.

Aus der gemischten Lösung der einfachen Salze erhielt Rammelsberg (6) *schwefligs. Magnesia - Ammoniak* in triklinometrischen Krystallen (7) von der Zusammensetzung

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 54. — (2) Ann. of Phil. XXII, 375. — (3) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 204. — (4) In der S. 15 angef. Abhandl. — (5) Kastner's Archiv, IX, 316. — (6) In der S. 15 angef. Abhandl. — (7) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 233.

$3(MgO, SO_3) + NH_4O, SO_3 + 18 HO$. Für die rhombischen Krystalle (1) der *unterschwefligs. Magnesia* fand er die früher gefundene Zusammensetzung $MgO, S_2O_2 + 6 HO$, und für die (nicht mefsbaren) Krystalle des *unterschwefligs. Magnesia-Kali's* die Formel $MgO, S_2O_2 + KO, S_2O_2 + 6 HO$ bestätigt. Magnesiasalze.

Es war schon früher bekannt (2), dafs aus einer warmen Auflösung von *schwefels. Magnesia* sich monoklinometrische Krystalle $MgO, SO_3 + 6 HO$ ausscheiden, und dafs auch die rhombischen Krystalle von $MgO, SO_3 + 7 HO$ bei 52° plötzlich unter Verlust von 1 Aeq. Wasser zu einem Aggregat jener monoklinometrischen Krystalle werden. Marignac (3) hat die Form der letzteren genauer bestimmt. Die Krystalle hatten sich aus einer gesättigten Lösung von schwefels. Magnesia bei dem Verdampfen bei 70° und bei dem Abkühlen bis gegen 30° abgeschieden; sie sind zuerst sehr glänzend, werden aber bei gewöhnlicher Temperatur rasch undurchsichtig (bei 40° getrocknet erhalten sie sich dann besser); sie ergaben 49,6 und 49,9 pC. Wasser, wonach Marignac, da die Krystalle von eingemengtem Salz mit 7 Aeq. Wasser kaum frei zu erhalten sind, die Formel $MgO, SO_3 + 6 HO$ annimmt (diese erfordert 47,3 pC.). Sie zeigen die monoklinometrische Combination $\infty P . 0P . -P . +2P . +\frac{1}{2}P . \infty P\infty . +P\infty . +2P\infty$; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 71^\circ 32'$, $-P : -P = 90^\circ 11'$, $+2P : +2P = 72^\circ 50'$, $+\frac{1}{2}P : +\frac{1}{2}P = 104^\circ 59'$, $0P : \infty P = 95^\circ 0'$, $0P : -P = 119^\circ 55'$, $0P : \infty P\infty = 98^\circ 34'$.

Loewel (4) hat, in Fortsetzung seiner Forschungen über übersättigte Salzlösungen (5), auch die Lösungen der

(1) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 65. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 233. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 41. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 405; im Ausz. Compt. rend. XL, 481; Instit. 1855, 77; Pharm. Centr. 1855, 283. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851 331. 333; f. 1852, 358.

Magnesiasalze. schwefels. Magnesia in dieser Beziehung untersucht. — Lösungen aus 120 bis 150° Th. krystallisirter schwefels. Magnesia (MgO, SO_3 + 7 HO) auf 100 Th. siedenden Wassers krystallisiren nicht und bleiben lange Zeit übersättigt, wenn sie vor Zutritt der Luft geschützt erkalten. Concentrirtere Lösungen, welche aus 200 bis 225 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia auf 100 Th. siedenden Wassers dargestellt noch kochend in alsbald dicht verschlossene Glasgefäfse gefüllt wurden, bleiben manchmal bei gewöhnlicher Temperatur monatelang flüssig, werden aber bei strengerer Kälte (in einigen Fällen erst bei — 6 bis — 8°) plötzlich zu einer krystallinischen Masse; manchmal scheidet sich aber auch in ihnen nach einigen Wochen oder Monaten (in einigen Fällen erst bei 0 bis — 3°,5) ein Salz MgO, SO_3 + 6 HO in trüben milchweifsen Prismen ab, welches weit löslicher ist, als die gewöhnliche krystallisirte schwefels. Magnesia (seine Lösung erstarrt bei Zutritt der Luft sogleich zu einer Masse von Krystallnadeln des letzteren Salzes, während zugleich die darin bereits gebildeten Krystalle von MgO, SO_3 + 6 HO undurchsichtig werden); manchmal auch scheidet sich in so zubereiteten und aufbewahrten Lösungen nach Verlauf einiger Tage bis Monate in durchsichtigen Krystallen ein Salz (*b*) von der Zusammensetzung der gewöhnlichen schwefels. Magnesia (welche letztere hier als Salz *a* bezeichnet wird), MgO, SO_3 + 7 HO, aus, welches aber andere Krystallform und andere Löslichkeit hat. Die Krystalle des Salzes *b* sind, wenn bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen, dicke Rhomboëder oder rhombische Tafeln, bei niedrigerer Temperatur entstanden dünne rhombische Blättchen; das Salz *b* ist weniger löslich als das Salz mit 6 Aeq. Wasser, aber löslicher als das gleichfalls 7 Aeq. Wasser enthaltende Salz *a*, und Lösungen, in welchen Krystalle des Salzes *b* sich bildeten, scheiden bei Zutritt der Luft sogleich eine Menge Krystallnadeln des Salzes *a* aus, während zugleich die Krystalle *b* undurchsichtig werden. Werden Lösungen, in welchen das Salz

mit 6 Aeq. Wasser auskrystallisirt ist, in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, so werden (bei Temperaturen zwischen 0 und 10°) diese Krystalle manchmal plötzlich undurchsichtig und auf ihnen scheiden sich rhombische Blättchen des Salzes *b* mit 7 Aeq. Wasser aus; hier fand ein Uebergang der schwefels. Magnesia aus einem Hydratzustand in einen anderen statt, unter gleichzeitiger Aenderung der Krystallform, ohne dafs der Zustand der Uebersättigung damit aufgehoben gewesen wäre. Dieser letztere Zustand findet für jede Lösung statt, welche die schwefels. Magnesia als Salz mit 6 Aeq. Wasser oder als Salz *b* mit 7 Aeq. Wasser enthält. Alle hinlänglich lange in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrten übersättigten Lösungen wurden indefs zuletzt zu einer Krystallmasse, durch Uebergang der schwefels. Magnesia in das gewöhnliche Salz (*a*) mit 7 Aeq. Wasser. — Lösungen, welche aus 300 Th. und mehr gewöhnlicher krystallisirter schwefels. Magnesia auf 100 Th. siedendes Wasser bereitet und sogleich in wohl verschlossene Gefäfse gebracht wurden, gestehen bald nach dem Erkalten zu verworrenen krystallinischen Massen, aus dem Salz mit 6 Aeq. Wasser oder aus dem Salz *b* mit 7 Aeq. Wasser bestehend. — Nach Loewel sind in gesättigten Lösungen des Salzes *a* $MgO, SO_3 + 7 HO$, des Salzes *b* $MgO, SO_3 + 7 HO$ und des Salzes $MgO, SO_3 + 6 HO$ auf 100 Th. Wasser folgende Mengen wasserfreier schwefels. Magnesia enthalten :

Magnesiasalze.

In Lösung von	bei 0°	10°	20°
$MgO, SO_3 + 7 HO$ *a* . .	26,0	30,9	35,6
$MgO, SO_3 + 7 HO$ *b* . .	34,67	38,71	42,84
$MgO, SO_3 + 6 HO$ . .	40,75	42,23	43,87

Die Krystalle des schwefels. Ceroxyduls, $CeO, SO_3 + 3 HO$, sind nach Marignac (1) rhombisch, und zeigen als vorherrschende Flächen P . 2 P, untergeordneter $\infty \bar{P} \infty . 4 \breve{P} \infty$ u. a. In dem brachydiagonalen Hauptschnitt

Cer.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 37.

ist P : P = 114° 12′, 2 P : 2 P = 99° 48′, in dem makrodiagonalen P : P = 111° 10′, 2 P : 2 P = 95° 48′, in dem basischen P : P = 103° 14′, 2 P : 2 P = 136° 17′.

Lanthan. An den farblosen, sehr leicht löslichen und an feuchter Luft zerfliefsenden Krystallen von Chlorlanthan, LaCl + 4 HO oder LaCl + 4½ HO (wiederholte Bestimmungen des Wassergehaltes entsprachen sehr genau der letzteren Formel), beobachtete Marignac (1) triklinometrische Krystallform, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. Von den durch Schabus (2) als Chlorlanthan beschriebenen und als hexagonal betrachteten Krystallen glaubt Marignac, dafs sie das folgende schwefels. Salz gewesen seien (3). — Für das schwefels. Lanthanoxyd LaO, SO_3 + 3 HO fand Marignac (4) nämlich, in Uebereinstimmung mit seinen früheren Angaben (5), rhombische Combinationen ∞ P . ∞ P̆ ∞ . P . 2 P̆ ∞, welche hexagonalen Formen sehr ähnlich sehen; ∞ P : ∞ P = 119° 30′, ∞ P . ∞ P̆ ∞ = 120° 15′, P : P im basischen Hauptschnitt = 80° 31′, im makrodiagonalen Hauptschnitt = 112° 8′, im brachydiagonalen = 142° 0′, P : 2 P̆ ∞ = 142° 21′.

Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten und mit überschüssigem schwefels. Ammoniak versetzten Lösung von schwefels. Lanthanoxyd krystallisirt nach Marignac (6) *schwefels. Lanthanoxyd-Ammoniak* 3 (LaO, SO_3) + NH_4O, SO_3 + 8 HO in kleinen farblosen, in Wasser wenig löslichen, monoklinometrischen Krystallen, mit den Flächen ∞ P . ∞ P 2 . (∞ P ∞) . 0 P . (P ∞) . (½ P ∞); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 99°; 0 P : ∞ P = 96°; (∞ P ∞) : (P ∞) = 109°; (∞ P ∞) : (½ P ∞) = 95°. Wahrscheinlich existirt auch ein isomorphes Didym-Doppelsalz.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 14. — (2) Jahresber. f. 1854, 326. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 918. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 34. — (5) Jahresber. f. 1849, 264. — (6) In der S. 16 angef. Schrift, 52.

Marignac (1) fand die Krystalle des schwefels. Didymoxyds, für deren Zusammensetzung er 3(DiO, SO_3) + 8 HO annimmt (2), monoklinometrisch. Die mit sehr vielen secundären Flächen ausgestatteten Krystalle zeigen vorzugsweise 0P . + P . — P . — 3P3 . + P∞; es ist ∞P∞ : 0P = 118° 8′, 0P : + P = 69° 57′, + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 54°12′, — P : — P daselbst = 78° 48′, 0P : + P = 69° 57′, 0P : — P = 125° 20′; sie sind leicht spaltbar parallel 0P, und häufig zeigen sich Zwillingsbildungen, mit der Zusammensetzungsfläche ∞P∞. — Marignac (3) hat ferner seine Angaben über die Krystallform des von ihm schon früher (4) beschriebenen Chlordidyms DiCl + 4 HO vervollständigt. Die leicht zerfliefslichen Krystalle sind monoklinometrisch und zeigen die Flächen ∞P . (∞P∞) . 0P . (P∞) . — P∞; ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°, (P∞) : (P∞) in demselben = 67°, 0P : ∞P = 92°; Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe = 86° 49′. Die von Schabus (5) für Chordidym gegebene Beschreibung scheint sich, wie Marignac schon früher (6) bemerkte, auf schwefels. Didymoxyd zu beziehen. Didym.

Ueber den Fortgang der Fabrikation von Aluminium nach Deville's Verfahren (7) haben Dumas (8) und Balard (9) Mittheilungen gemacht. — H. Sainte-Claire Deville (10) selbst hat über die fabrikmäfsige Darstellung der zur Reduction des Aluminiums nöthigen Materialien Folgendes angegeben. Das Chloraluminium erhält er durch Einwirkung von Chlor auf ein vorher geglühtes Gemenge von Thonerde und Steinkohlentheer, in Retorten von der Aluminium.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 35. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 345. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 17. — (4) Jahresber. f. 1853, 343 f. — (5) Jahresber. f. 1854, 326. — (6) Daselbst, 918. — (7) Jahresber. f. 1854, 330 ff. — (8) Compt. rend. XL, 1296; Instit. 1855, 209; Dingl. pol. J. CXXXVII, 126. — (9) Compt. rend. XL, 1297. — (10) Compt. rend. XL, 1298; Instit. 1855, 209; Dingl. pol. J. CXXXVII, 125; J. pr. Chem. LXVII, 492.

Aluminium. Art, wie sie zur Gasbereitung dienen; das entstehende Chloraluminium verdichtet er in einem gemauerten und mit Fayence-Platten ausgekleideten Raume als eine compacte, aus schwefelgelben Krystallen bestehende Masse; die Färbung beruht auf einem geringen Gehalt an Eisenchlorid, welcher beseitigt wird, indem man die Dämpfe des Chloraluminiums über metallisches Eisen, das auf etwa 400° erhitzt ist, streichen läfst, wo das Eisenchlorid zu weniger flüchtigem Eisenchlorür wird. Das Natrium läfst sich viel leichter darstellen, als man früher geglaubt hatte; seine Reduction gelingt, wie Deville vermuthet, schon bei einer der Schmelzhitze des Silbers benachbarten Temperatur, und es läfst sich schon gleich bei der Reduction so rein erhalten, dafs eine zweite Destillation nicht nöthig ist. Deville ist der Ansicht, in der Fabrikation des Aluminiums bleibe hauptsächlich noch der Apparat, wo das Natrium auf das Chloraluminium einwirkt, zu verbessern; er läfst diese Einwirkung jetzt noch in metallenen Röhren vor sich gehen.

H. Rose (1) empfiehlt zur Darstellung des Aluminiums das als Kryolith natürlich vorkommende und als solcher jetzt im Handel zu sehr niedrigen Preisen zu erhaltende Fluoraluminium - Fluornatrium. Er schichtet in kleinen gufseisernen Tiegeln das feine Pulver des Kryoliths mit dünnen Scheiben von Natrium (im Verhältnifs von 5 Th. Kryolith auf 2 Th. Natrium), stampft das Ganze fest, bedeckt es mit einem dem des Kryoliths gleichen Gewicht Chlorkalium und verschliefst den Tiegel mit einem gut passenden Porcellandeckel, erhitzt dann vor einem Leuchtgasgebläse eine halbe Stunde zum Rothglühen, bringt nach dem Erkalten die geschmolzene Masse aus dem Tiegel in ein Platin- oder Silbergefäfs mit Wasser (wo manchmal

(1) Pogg. Ann. XCVI, 152; Berl. Acad. Ber. 1855, 512; J. pr. Chem. LXVI, 171; Dingl. pol. J. CXXXVII, 363; Pharm. Centr. 1855, 673; Phil. Mag. [4] X, 238; Ann. ch. phys. [3] XLV, 369; Instit. 1855, 445; Sill. Am. J. [2] XXI, 164.

eine geringe Wasserstoffentwickelung sich zeigt), und zerdrückt die nach 12 Stunden erweichten Klumpen in einem Porcellanmörser, wo sich gröfsere Aluminiumkugeln (bis zu 0,5 Grm. Gewicht bei Operationen mit 10 Grm. Kryolith) finden; zur Isolirung der kleineren Aluminiumkugeln von der zugleich gebildeten Thonerde und dem unzersetzten Kryolith behandelt er das Ganze mit kalter verdünnter Salpetersäure, wo die Metallkügelchen glänzend werden und sich nach dem Trocknen von den Beimengungen, z. B. durch Reiben auf einem seidenen Tuch, leichter trennen lassen. Diese Kügelchen lassen sich in einem kleinen bedeckten Porcellantiegel, aber nicht ohne Anwendung eines Flufsmittels, zusammenschmelzen; bei dem Zusammenschmelzen unter Chlorkalium findet etwas Verlust an Aluminium statt, und die entstehende Metallmasse zeigt kleine Vertiefungen; bei dem Zusammenschmelzen unter Chloraluminium-Chlornatrium hat man nur unerheblichen Verlust und das Metall zeigt eine glatte Oberfläche. Aus dem Kryolith, welcher 13 pC. Aluminium enthält, wurden im günstigsten Falle 8 pC., meist aber viel weniger reducirtes Aluminium erhalten. — Zur Darstellung des Chloraluminiums-Chlornatriums, welches zur Gewinnung von Aluminium dienen soll, bringt Rose das Gemenge von Thonerde und von Kohle in eine Glasröhre von möglichst breitem Durchmesser und in diese eine an beiden Enden offene Glasröhre von geringerem Durchmesser mit gepulvertem Chlornatrium. Bei starkem Erhitzen der Stelle, wo jenes Gemenge liegt, und schwächerem Erhitzen des Chlornatriums, während Chlor durch die Röhre geleitet wird, bilden sich Dämpfe von Chloraluminium, die von dem Chlornatrium aufgenommen werden; doch erhält man so nicht eine gleichförmige Verbindung des Chlornatriums mit dem Chloraluminium, sondern das Product ist da, wo es dem Gemenge von Thonerde und Kohle zugekehrt war, reicher an Chloraluminium.

Aluminium. Auch A. Dick (1) hat einige Erfahrungen veröffentlicht, welche er bei Versuchen zur Reduction von Aluminium aus Kryolith gemacht hat; das verhältnifsmäfsig beste Resultat erhielt er durch ein halbstündiges Rothglühen eines abwechselnd geschichteten Gemenges von Kryolith und Natrium in einem mit Magnesia ausgefütterten Platintiegel, Aufweichen der Masse in Wasser, Zerdrücken derselben, Absonderung der Aluminiumkügelchen und Zusammenschmelzen derselben unter Chlorkalium.

Nach H. Sainte-Claire Deville (2) erhält man das reducirte Aluminium sogleich zu Einer Metallmasse vereinigt, wenn man gepulverten und mit etwas Chlornatrium gemischten Kryolith mit Natrium in einem Porcellantiegel abwechselnd schichtet, den letzteren in einen irdenen Tiegel setzt und zum Hellrothglühen erhitzt, bis die Masse ganz geschmolzen ist, wobei man sie mit einem irdenen Rührer mischt (während des Schmelzens entweicht ein an der Luft sich entzündendes Gas, welches nach Deville phosphorhaltig ist und von einem geringen Phosphorsäuregehalt des Kryoliths stammt). Das in der erkalteten Masse abgeschiedene Aluminium ist etwas siliciumhaltig; nach Rose's Verfahren in eisernen Tiegeln dargestelltes enthalte etwas Eisen. Das aus Chloraluminium-Chlornatrium durch Natrium reducirte Aluminium schmolz nicht zu einer gröfseren Masse zusammen, wohl aber, wenn dem Gemenge des Doppelsalzes mit Natrium etwas Fluorcalcium zugesetzt war. 1 Aeq. flufssaures Fluornatrium (NaFl, HFl) und ⅓ Aeq. Thonerde (in dem Verhältnifs also, dafs Kryolith Al_2Fl_3, 3 NaFl entstehen kann) geben bei dem Erhitzen eine schmelzbare und dann dünnflüssige Verbindung, aus welcher durch Natrium Aluminium reducirt wird. Eine eben solche Verbindung erhält man durch

(1) Phil. Mag. [4] X, 364; Chem. Centr. 1856, 80; Arch. ph. nat. XXXI, 79. — (2) Compt. rend. XLI, 1053; Instit. 1855, 438; Dingl. pol. J. CXXXIX, 204.

Mengen von Thonerde und Fluornatrium, Zusatz von concentrirter wässeriger Flufssäure (wo Erwärmung eintritt), Trocknen und Schmelzen; wendet man hierbei Fluorkalium an der Stelle des Fluornatriums an und zieht nach dem Schmelzen das noch vorhandene unverbundene Fluorkalium mittelst Wasser aus, so bleibt ein leicht-schmelzbarer krystallinischer Körper zurück, welchen Deville für eine dem Kryolith entsprechende Kaliumverbindung hält. — Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle, z. B. die leicht schmelzbare Mischung von Fluorkalium und Fluornatrium, lösen bei Rothglühhitze viel Kieselerde (auch Titansäure) auf, und bei der Einwirkung eines electrischen Stroms scheiden sich Silicium und Sauerstoff aus; Thonerde wird hingegen von jener Mischung nur in geringer Menge gelöst, und bei der Einwirkung eines electrischen Stroms scheiden sich Natrium und Fluor aus, wonach Deville schliefst, dafs die Thonerde der Electrolyse kräftiger widersteht als Fluorkalium und Fluornatrium, und dafs die Thonerde durch Natrium nicht reducirt wird, während die Kieselerde durch Natrium reducirbar ist. Aluminium.

Ueber einige Eigenschaften des Aluminiums, namentlich in technischer Hinsicht, haben Ch. und A. Tissier (1) einige Angaben gemacht; zum Weifsbeizen des unreinen Aluminiums tauchen sie es in eine concentrirte Lösung von Kali oder Natron, dann in Salpetersäure; zum Löthen des Aluminiums benutzen sie Legirungen desselben mit Zink, Zinn und Silber. Ueber die Stelle des Aluminiums in der electrischen Spannungsreihe vgl. S. 222, über die Einwirkung von Salzlösungen S. 272 f.

Nach Versuchen von Thielau, welche Wittstein (2) mittheilt, scheidet sich bei Zusatz von Alaunlösung zu Ammoniakflüssigkeit, so dafs das Alkali stets im Ueberschufs vorhanden ist, basisch-schwefels. Thonerde ab, welche Thonerdesalze.

(1) Compt. rend. XL, 1202; Instit. 1855, 181. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 451.

Thonerdesalze. durch Waschen nicht von Schwefelsäure frei erhalten werden kann, und nicht reines Thonerdehydrat, wie Kraemer (1) behauptet hatte.

Bezüglich der Uebersättigung der Lösungen des Thonerde-Kalialauns fand Loewel (2) Folgendes. Lösungen von 100 Th. krystallisirten Alauns in 200 bis 400 Th. siedenden Wassers erhalten sich, wenn noch heifs in alsbald verschlossene Gefäfse gefüllt, nach dem Abkühlen jahrelang bei 0 bis 25° flüssig, ohne Krystalle abzuscheiden; bei dem Abkühlen dieser in verschlossenen Gefäfsen befindlichen Lösungen auf — 8 bis — 10° erstarren dieselben zu einer eisartigen Masse, welche bei dem Erwärmen (bei + 12°) wieder zu einer klaren Flüssigkeit wird, ohne dafs krystallisirter Alaun hinterbleibt. — Concentrirtere Lösungen, aus bis zu 200 Th. krystallisirten Alauns auf 100 Th. siedendes Wasser dargestellt und alsbald in Glasgefäfse eingeschlossen, erhalten sich bei + 12 bis + 20° wochen- und monatelang, ohne Krystalle auszuscheiden; aber bei dem Oeffnen der Gefäfse bilden sich sogleich Krystalle von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, die alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. — Werden noch concentrirtere Lösungen, aus 250 bis 300 Th. krystallisirten Alauns auf 100 Th. siedenden Wassers dargestellt, noch heifs in Glasgefäfse eingeschlossen, so zeigt sich nach dem Abkühlen auf + 20 bis + 12° nach kurzer Zeit eine Ausscheidung in warzenförmigen (anscheinend aus seideartigen feinen Nadeln bestehenden) Concretionen, welche allmälig zunimmt, so dafs nach einigen Tagen die ganze Flüssigkeit zu einer weifsen schwammartigen Masse erstarrt ist; bei dem Oeffnen der Gefäfse und Zutritt der atmosphärischen Luft zu dieser schwammartigen Masse erhitzt sich dieselbe, bläht sich auf und wird zu einem feuchten, aus kleinen Octaëdern des gewöhnlichen Alauns bestehenden Pulver (letztere Umwandlung der schwammartigen Masse geht auch manchmal in den verschlossenen Gefäfsen, namentlich bei Tempera-

(1) Jahresber. f. 1854, 335. — (2) In der S. 345 angef. Abhandl.

turen, welche 0° nahe liegen, vor sich). — Werden Lösungen in den letztgenannten Verhältnissen dargestellt, noch heifs in Glasgefäfse eingeschlossen und sofort auf + 5 bis — 3° abgekühlt, so werden dieselben meistens zu einer Masse gewöhnlicher Alaunkrystalle. Seltener scheiden sich in ihnen durchsichtige Krystalle in Form grofser Rhomboëder oder dicker Tafeln ab; wenn dann die Gefäfse geöffnet werden und die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit rasch abgegossen wird, so werden die Krystalle sofort undurchsichtig und unter Temperaturerhöhung zu einem feuchten Aggregat kleiner Krystalle von gewöhnlichem Alaun, und die abgegossene Flüssigkeit gesteht augenblicklich zu einem Brei von Krystallen des gewöhnlichen Alauns. Die durchsichtigen rhomboëdrischen oder tafelförmigen Krystalle enthalten schwefels. Thonerde und schwefels. Kali in demselben Verhältnifs, wie der gewöhnliche Alaun; Loewel läfst es unentschieden, ob sie mehr als 24 Aeq. Wasser enthalten (weniger enthalten sie gewifs nicht, da die bei ihrer Umwandlung zu gewöhnlichen Alaunkrystallen entstehende pulverförmige Masse feucht erscheint). Sie sind sehr leicht löslich in Wasser; eine bei 0° damit gesättigte Lösung ergab auf 100 Th. Wasser 180 Th. gewöhnlichen Alaun (mit 24 Aeq. Wasser). — Werden die gewöhnlichen octaëdrischen Krystalle des Thonerdekalialauns in einer Glasröhre eingeschmolzen ¼ bis ¾ Stunden auf 100° erhitzt, so schmelzen sie vollständig in dem Krystallwasser (bei dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer trockenen faserigen Masse und einige Stunden später zeigt sich oft ein Zerspringen der Röhre); bei weiterem Erwärmen beginnt die Flüssigkeit bei 140 bis 150° sich zu trüben, und der Alaun zersetzt sich, namentlich bei 200°, unter diesen Umständen zu freier Schwefelsäure, zweifach-schwefels. Kali und basisch-schwefels. Thonerde, welche sich als unlösliches Pulver ausscheidet und eine gewisse Menge schwefels. Kali und Wasser in chemischer Verbindung zurückhält. Thonerdesalze.

Beryllium. Debray (1) hat Untersuchungen über das Beryllium und seine Verbindungen veröffentlicht, und die Resultate mit den früher von anderen Chemikern ermittelten zu einer Monographie des Berylliums zusammengestellt; die im Jahresber. f. 1854, S. 336 und 728 besprochenen Untersuchungen von Weeren hat er indessen nicht berücksichtigt. — Das metallische Beryllium stellte er, ähnlich wie es Deville (2) für das Aluminium gethan hatte, in der Art dar, dafs er in ein Glasrohr ein Schiffchen mit Chlorberyllium und eins mit Natrium brachte, und unter andauerndem Durchleiten von Wasserstoffgas durch das Rohr nach der Vertreibung der atmosphärischen Luft erst das Natrium bis zum Schmelzen und dann das Chlorberyllium bis zum Verdampfen erhitzte, so dafs die Dämpfe des letzteren durch den Wasserstoffstrom zu dem Natrium hingeführt wurden, wo die Reduction des Berylliums unter starker Wärmeentwickelung vor sich ging; das an der Stelle des Natriums sich bildende schwärzliche Gemenge von Chlornatrium und reducirtem Beryllium gab bei dem Schmelzen in einem kleinen Tiegel, namentlich bei dem Zusatz von mehr gut getrocknetem Chlornatrium als Flufsmittel, Kügelchen des Metalls, die sich von dem Chlornatrium durch Behandeln der Masse mit Wasser trennen liefsen. Das Beryllium hat das spec. Gew. 2,1, läfst sich schmieden und walzen, ohne dafs Ausglühen nöthig wäre, schmilzt bei niedrigerer Temperatur als das Silber, verbrennt nicht in der Oxydationsflamme des Löthrohrs oder beim Glühen in Sauerstoffgas, sondern überzieht sich nur mit einer dünnen Schichte Beryllerde. In Schwefeldampf erhält es sich unverändert. Chlorgas wirkt bei gelinder Erwärmung darauf ein, und

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 5; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VIII, 242; die Schlufsfolgerung auf die Formel der Beryllerde auch Pharm. Centr. 1855, 549. Einige Angaben über das reducirte Beryllium wurden nach einer früher erschienenen Notiz schon im Jahresber. f. 1854, 336 mitgetheilt. — (2) Jahresber. f. 1854, 331.

unter Erglühen bildet sich Chlorberyllium. Mit Jod vereinigt sich das Metall vollständiger erst bei dunkler Rothglühhitze, anscheinend ohne erhebliche Wärmeentwickelung. Das Silicium vereinigt sich leicht mit dem Beryllium, und bildet damit eine harte, spröde, einer schönen Politur fähige Verbindung; letztere entsteht leicht, wenn man die Reduction des Berylliums durch Ueberleiten der Dämpfe von Chlorberyllium über in einem Porcellanschiffchen befindliches Natrium versucht, weshalb Debray diese Schiffchen und die Tiegel zum Zusammenschmelzen des Berylliums aus einem stark geglühten Gemenge von Thonerde und Kalk bestehen liefs. Wasser wird durch das Beryllium selbst in der Weifsglühhitze nicht zersetzt. Chlorwasserstoffgas greift das Beryllium in der Hitze unter Wärmeentwickelung an (wenn das Metall Silicium enthält, bildet sich zugleich Chlorsilicium); wässerige Salzsäure löst es leicht unter Wasserstoffentwickelung (ein Siliciumgehalt bleibt dabei in der von Deville (1) beschriebenen graphitähnlichen Form ungelöst); concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure wirkt ebenso ein; Salpetersäure greift es, selbst wenn concentrirt, in der Kälte gar nicht, beim Kochen nur schwierig an. Das Beryllium löst sich nicht in wässerigem Ammoniak, aber leicht in wässerigem Kali. Debray hebt einige Verschiedenheiten in den Eigenschaften des von Wöhler (2) und des von ihm dargestellten Berylliums hervor, und scheint geneigt, zu glauben, dafs dieselben, aufser auf der feineren Zertheilung des von Wöhler erhaltenen Metalls, auch auf einem Kalium- und Platingehalt des letzteren beruhen. Beryllium.

Für die Darstellung der Beryllerde giebt Debray folgendes Verfahren an. Gepulverter Beryll wird mit der Hälfte seines Gewichts an Aetzkalk gemischt in einem irdenen Tiegel im Gebläseofen geschmolzen; die entstehende Beryllerde.

(1) Jahresber. f. 1854, 333 f. — (2) Pogg. Ann. XIII, 577; Berzelius' Jahresber. IX, 96.

Beryllerde. glasartige Masse wird gepulvert und mit verdünnter Salpetersäure zu einem dicken Brei angefeuchtet, welcher unter Umrühren mit concentrirter Salpetersäure versetzt wird; es entsteht, namentlich bei dem Erwärmen, eine homogene Gallerte, welche zur Austreibung der freien Salpetersäure und dann so weit erhitzt wird, bis die salpeters. Salze von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd vollständig und der salpeters. Kalk theilweise zersetzt ist. Aus dem Rückstand, welcher aufser Kieselerde unlösliche Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd, sodann salpeters. Kalk und etwas freien Kalk enthält, soll man den Kalk vollständig durch Kochen mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausziehen (die Ammoniakentwickelung hierbei rühre nur von der Einwirkung des Kalks auf das Chlorammonium her, nicht von der der Beryllerde, welche ungelöst bleibe), den ausgewaschenen Rückstand während einiger Stunden mit Salpetersäure kochen, die entstehende Lösung von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd, nach dem Abfiltriren von der Kieselerde, in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von gewöhnlichem kohlens. Ammoniak giefsen, wo alle Oxyde zuerst gefällt werden, die Beryllerde aber bei längerem (8tägigem) Digeriren mit der Flüssigkeit sich wieder vollständig löse; aus dem (durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium von etwas Eisen befreiten) Filtrat soll dann das kohlens. Ammoniak abdestillirt werden, wo sich reine kohlens. Beryllerde abscheide und neben einer Lösung von salpeters. Ammoniak zurückbleibe, von welcher sie durch Filtriren und Auswaschen gut zu befreien sei. Die kohlens. Beryllerde dient zur Darstellung der anderen Salze, und giebt bei dem Glühen die reine Beryllerde. Letztere läfst sich nach Debray in mikroscopischen Krystallen (1) erhalten, wenn man die mit schwefels. Kali gemischte schwefels. Beryllerde durch starke Hitze zersetzt.

(1) Ebelmen hatte die Beryllerde in hexagonalen, denen der Thonerde ähnlichen Krystallen erhalten (Jahresber. f. 1851, 15).

Von Debray's Angaben über das Chlorberyllium Berylliumsalze. heben wir hervor, dafs es sich auch durch Einwirkung von Chlorgas auf ein inniges Gemenge von feingepulvertem Beryll und Kohle erhalten, und dadurch, dafs es weniger flüchtig sei, als das Chloraluminium, von diesem und dem Chlorsilicium trennen lasse, die bei jener Einwirkung zugleich mit ihm entstehen. Es gelang ihm nicht, ähnliche Doppelsalze von Chlorberyllium mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle hervorzubringen, wie sie das Chloraluminium bildet; auch eine Verbindung von Chloraluminium und Chlorberyllium liefs sich nicht darstellen. — Das Jodberyllium ist noch weniger flüchtig, als die Chlorverbindung, und wird durch Sauerstoff schon bei der Hitze einer Weingeistlampe zu Jod und Beryllerde zersetzt.

Für das krystallisirte neutrale schwefels. Salz, BeO, SO_3 + 4 HO oder Be_2O_3, 3 SO_3 + 12 HO (je nachdem man für die Beryllerde die Formel BeO oder Be_2O_3, für Be das Aequivalentgewicht 4,7 oder 7,0 annimmt) bestätigte Debray die Formel; er fand, dafs sich diese Krystalle bei 14° nahezu in dem gleichen Gewicht Wasser lösen. Das durch Lösen von kohlens. Beryllerde in einer Lösung dieses Salzes entstehende lösliche dreifach-basische Salz zerfällt nach seiner Beobachtung bei Zusatz von mehr Wasser zu Beryllerdehydrat (früher war angegeben worden, zu sechsfach-basischem Salz) und zweifach-basischem Salz. Die neutrale schwefels. Beryllerde wird bei Einwirkung von Zink unter Wasserstoffentwickelung zu löslichem zweifach-basischem Salz und schwefels. Zinkoxyd, während schwefels. Thonerde unter denselben Umständen neben schwefels. Zinkoxyd ein unlösliches basisches Thonerde-Salz bildet; Debray glaubt hierauf ein Verfahren, Beryllerde und Thonerde zu trennen, gründen zu können.

Wenn man eine Lösung von Beryllerde in wässerigem kohlens. Ammoniak zum Sieden erhitzt, bis sich die Flüssigkeit eben zu trüben beginnt, dann filtrirt und das Filtrat bis zur Trübung mit Weingeist versetzt, so schei-

Berylliumsalze. den sich allmälig durchsichtige weifse Krystalle eines Doppelsalzes von kohlens. Beryllerde und kohlens. Ammoniak aus, welche an der Luft matt werden und denen Debray die Zusammensetzung 4 BeO, 3 CO_2, HO + 3 (NH_4O, CO_2) beilegt; dieses Salz ist unlöslich in wasserfreiem Weingeist, leichtlöslich in kaltem Wasser, und wird durch heifses Wasser unter Entwickelung von kohlens. Ammoniak zersetzt. Ein Doppelsalz von kohlens. Beryllerde und kohlens. Kali werde durch Digeriren von überschüssiger Beryllerde mit wässerigem kohlens. Kali und Zusatz von Weingeist zu dem Filtrat in sich allmälig ausscheidenden kleinen Krystallen erhalten, die in kaltem Wasser leichtlöslich seien, durch heifses Wasser unter Ausscheidung von kohlens. Beryllerde zersetzt werden, und, abgesehen von dem Wassergehalt, die Zusammensetzung 4 BeO, 3 CO_2 + 3 (KO, CO_2) haben sollen.

Aus einer Lösung von Beryllerde in Oxalsäure vermochte Debray keine krystallisirbare Verbindung zu erhalten. Die durch Zusatz von kohlens. Beryllerde zu einer kalten Lösung von saurem oxals. Kali, so lange Kohlensäureentwickelung stattfand, erhaltene Flüssigkeit gab ein weifses, in kaltem Wasser wenig lösliches Doppelsalz BeO, C_2O_3 + KO, C_2O_3; in ähnlicher Weise wurde ein entsprechend zusammengesetztes Ammoniak-Doppelsalz in rhombischen Krystallen erhalten.

Debray kommt zu der Schlufsfolgerung, das Beryllium müsse zwar bei der Classification der Metalle neben das Aluminium gestellt werden, aber die Beryllerde sei doch nicht als der Thonerde analog constituirt zu betrachten, sondern der ersteren mit gröfserer Wahrscheinlichkeit die Formel BeO beizulegen. Er stützt sich zur Begründung dieser Ansicht darauf, dafs die Beryllerde als Hydrat Kohlensäure aus der Luft absorbirt, dafs die kohlens. Beryllerde Doppelsalze mit kohlens. Alkalien bildet und hierin sich von der Thonerde ganz abweichend verhält. Ferner zeigt das Chlorberyllium, was die Fähigkeit betrifft mit

Chlorkalium oder Chlornatrium Verbindungen einzugehen, ein ganz anderes Verhalten wie das Chloraluminium. Die Beryllerde für sich läfst sich nicht mit Kalk zusammenschmelzen, und weicht auch darin von der Thonerde ab. Endlich werden die Formeln für die Beryllium-Verbindungen viel einfacher, wenn man die Beryllerde als BeO betrachte und das Aequivalentgewicht Be = 4,7 setze, als wenn man die Beryllerde = Be_2O_3 setze und das Aequivalentgewicht Be = 7,0. Die Gleichgestaltigkeit der Krystalle von Beryllerde und Thonerde beweise Nichts für eine gleiche atomistische Constitution derselben; auch das Zinkoxyd krystallisire, wie die eben genannten Oxyde, hexagonal, und habe eine andere Constitution als die Thonerde. — H. Rose (1) hingegen beharrt bei der Ansicht, die Formel der Beryllerde werde richtiger durch Be_2O_3 ausgedrückt. Er stützt sich namentlich darauf, dafs bei der Annahme dieser Formel das spec. Vol. der krystallinischen Beryllerde nahezu dasselbe ist, wie das der krystallinischen Thonerde (2), während bei Annahme der Formel BeO ihr spec. Volum ein ganz anderes ist, als das von anderen Basen RO, der krystallinischen Magnesia und des Nickeloxyduls z. B.; ferner darauf, dafs die Beryllerde bei dem Schmelzen mit kohlens. Alkalien aus dieser Kohlensäure austreibt, was sonst kein Oxyd RO thut. Die Gründe, welche Debray für die Formel BeO beibringt und zu welchen noch die, den Basen R_2O_3 sonst nicht zustehende, Eigenschaft der Beryllerde kommt, Ammoniaksalze in Lösung zu zersetzen (vergl. S. 329), — hält Rose nicht für wichtig genug, ihn die Formel BeO annehmen zu lassen. Beryllerde.

H. Saint-Claire Deville (3) hat Untersuchungen über das reducirte Silicium angestellt. Läfst man in einem Silicium.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 445; Berl. Acad. Ber. 1855, 581; J. pr. Chem. LXVI, 182; Pharm. Centr. 1855, 730; Instit. 1856, 111. — (2) Rose hat diesen Grund schon früher (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 398) geltend gemacht. — (3) Compt. rend. XL, 1034; Instit. 1855, 150.

Silicium. rothglühenden Porcellanrohr Chlorsilicium oder Fluorsilicium auf Natrium, das sich in einem Porcellanschiffchen befindet, einwirken, und wascht nachher den Rückstand in dem Schiffchen, so bleibt Silicium zurück, welches die von Berzelius für diesen Körper angegebenen Eigenschaften zeigt. Erhitzt man das an die Wandungen des Schiffchens nicht anhaftende Silicium mit geschmolzenem Chlornatrium bis zur Verflüchtigung des gröfseren Theils des letzteren, so zeigt das Silicium dann theilweise den graphitartigen Zustand, welchen Deville schon früher beschrieb (1), theilweise erscheint es geschmolzen und manchmal krystallinisch. Das krystallinische Silicium, dessen Formen dem regulären Systeme anzugehören scheinen, hat eine ähnliche Farbe, wie irisirender Eisenglanz; es ritzt das Glas; 100 Theile desselben gaben 205 Kieselerde. Deville glaubt hiernach, dafs sich bei dem Silicium drei den Modificationen des Kohlenstoffs — amorpher Kohle, Graphit und Diamant — entsprechende Zustände wieder finden. — Er macht noch darauf aufmerksam, dafs das Silicium sehr geneigt ist, sich mit Eisen zu verbinden, und dafs die bei seiner Darstellung in Anwendung kommenden Substanzen und Gefäfse vollkommen eisenfrei sein müssen; ferner, dafs das Silicium sich mit den Metallen verbindet und namentlich mit dem Kupfer eine metallische Substanz von sehr grofser Härte giebt. — Das in ähnlicher Weise dargestellte und in Tiegeln von Thonerde geglühte Titan gleicht auch dem irisirenden Eisenglanz; es krystallisirt in quadratischen Prismen; es schmilzt noch nicht bei Temperaturen, bei welchen das Platin verdampft.

Kieselerde. C. Struckmann (2) hat Versuche angestellt über die Zersetzung der alkalischen Silicate durch Kohlensäure, und über die Löslichkeit der Kieselerde in reinem Wasser, so

(1) Jahresber. f. 1854, 333 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 337; Chem. Gaz. 1855, 261; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 161; Pharm. Centr. 1855, 563; J. pharm. [3] XXVIII, 379.

wie bei Gegenwart von Salzsäure, Kohlensäure, Ammoniak, Chlorammonium und zweifach-kohlens. Salzen. — Dafs kiesels. Alkalien durch Kohlensäure zersetzt werden, hatten früher Doveri (1) und Liebig (2) gefunden; G. Bischoff (3) hatte hingegen die Ansicht ausgesprochen, Kohlensäure zersetze die kiesels. Alkalien nur zu kohlens. und saurem kiesels. Alkali. Struckmann fand, dafs bei mehrtägigem Einleiten von Kohlensäure durch eine verdünnte Lösung von kohlens. und kiesels. Natron und Kali, nach der Umwandlung der kohlens. Alkalien in zweifach-kohlens. Salze, die kiesels. Alkalien vollständig von der Kohlensäure zersetzt wurden, wobei sich die Kieselerde gallertartig abschied. — Von dieser gallertartigen Kieselerde lösten bei gewöhnlicher Temperatur tagelang einwirkend 100 Th. Wasser 0,021, 100 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 0,0136, 100 Th. verdünnte Salzsäure von 1,088 spec. Gew. 0,0172, 100 Th. einer Lösung von anderthalbfach-kohlens. Ammoniak (5 pC. trockenes Salz enthaltend) 0,02, 100 Th. einer eben solchen aber verdünnteren Lösung (0,1 pC. trockenes Salz enthaltend) 0,062, 100 Th. wässeriges Ammoniak (19,2 pC. Ammoniak enthaltend) 0,071, 100 Th. verdünnteres wässeriges Ammoniak (1,6 pC. Ammoniak enthaltend) 0,0986 Th. Die Differenzen zwischen einzelnen dieser Bestimmungen und den von J. Fuchs (4) erhaltenen Resultaten erklärt Struckmann in der Art, dafs die von Fuchs angewendete, durch Einleiten von Fluorsilicium in Wasser dargestellte Kieselerde vielleicht eine andere Löslichkeit besitzen könne, als die durch Kohlensäure aus den Lösungen kiesels. Alkalien gefällte. — Der Umstand, dafs bei Gegenwart von kohlens. und ätzendem Ammoniak die Löslichkeit der Kieselerde vergröfsert gefunden wurde, liefs Struckmann vermuthen, dafs die Kieselerde sich in am-

Kieselerde.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 400. — (2) Agriculturchemie, 6. Aufl., 112. — (3) Lehrb. d. Geologie, I, 2, S. 511 u. 824. — (4) Jahresber. f. 1852, 369.

Kieselerde. moniakhaltendem Wasser als kiesels. Ammoniak aufzulösen vermöge. Er glaubte eine Bestätigung dieser Ansicht in der Beobachtung zu finden, dafs die aus der wässerigen Lösung eines Kali-Natron-Silicats durch kohlens. Ammoniak oder Chlorammonium ausgefällte und so lange, bis das Waschwasser Quecksilberchlorid oder salpeters. Quecksilberoxydul nicht mehr trübte, ausgewaschene Kieselerde noch gallertartig mit Natronlösung übergossen etwas Ammoniak entwickelte; bei dem Austrocknen der Kieselerde verringerte sich der Ammoniakgehalt. Struckmann nahm an, die Kieselerde könne im gallertartigen Zustande das Ammoniak chemisch binden; sie verliere bei dem Verlust dieses Zustands auch dieses Vermögen allmälig, doch nur langsam.

Liebig (1) machte darauf aufmerksam, dafs die Löslichkeit der Kieselerde in Wasser wesentlich davon abhängt, ob im Augenblick ihres Freiwerdens Wasser genug vorhanden ist, das Kieselerdehydrat im Entstehungszustand zu lösen, und dafs sich in diesem Falle mehr Kieselerde löst, als wenn sie im gallertartigen Zustande bereits abgeschieden mit Wasser behandelt wird. Eine Lösung von Wasserglas von bekanntem Kieselerdegehalt kann durch Verdünnen mit Wasser dahin gebracht werden, dafs sich bei Neutralisation derselben mit einer Säure selbst nach tagelangem Stehen kein Kieselerdehydrat abscheidet, obgleich die Flüssigkeit dann bis zu $^1/_{500}$ Kieselerde gelöst enthält. — Ammoniak und kohlens. Ammoniak vergröfsern nicht die Löslichkeit der Kieselerde, sondern vermindern sie. Eine Lösung von Wasserglas, so weit verdünnt, dafs sie mit Säuren neutralisirt oder schwach übersättigt klar bleiben würde, scheidet auf Zusatz weniger Tropfen wässerigen kohlens. Ammoniaks oder Chlorammoniums allmälig Kieselerdegallerte aus, und auch aus verdünnteren Lösungen fällen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 373; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 168; Pharm. Centr. 1855, 565.

diese Salze noch die Kieselerde. (Chlorammonium scheidet aus einer so verdünnten Wasserglaslösung, dafs diese durch kohlens. Ammoniak nicht mehr getrübt wird, noch Kieselerde als weifsen flockigen Niederschlag aus.) Der Ammoniakgehalt von Kieselerde, welche durch Ammoniaksalze gefällt wurde, läfst sich durch hinlängliches Auswaschen gänzlich entziehen; das Ammoniak wird von der Kieselerde ähnlich zurückgehalten, wie von der Thonerde, und ein Gehalt an kiesels. Ammoniak ist in der so gefällten Kieselerde nicht anzunehmen. Kieselerde.

H. Ludwig (1) fand, dafs das aus kiesels. Kali durch Chlorammonium gefällte Kieselerdehydrat hartnäckig etwas Kali und auch etwas Ammoniak zurückhielt; dasselbe löste sich in dem etwa 10000fachen Gewicht Wasser. Auch die aus kiesels. Kali durch überschüssige Salzsäure gefällte Kieselerde hielt etwas Kali hartnäckig zurück; dieselbe war noch nach dem Glühen etwas löslich in Wasser (etwa dem 25000-fachen Gewicht). Er glaubt mit Bischof, dafs die in den natürlichen Wassern gelöste Kieselerde darin als saures kiesels. Alkali enthalten sei, und vermuthet, auch der von Struckmann aus kiesels. Alkali durch Kohlensäure gefällte Körper möge nicht reines Kieselerdehydrat, sondern übersaures kiesels. Alkali gewesen sein.

Maschke (2) hat gleichfalls Mittheilungen über Kieselerdehydrat und namentlich über die Bildungsweise des Opals und Quarzes gemacht. Das Kieselerdehydrat bereitete er durch Ausfällen einer verdünnten Lösung von Wasserglas mittelst Kohlensäure, Auswaschen der Gallerte mit Wasser, Vertheilen derselben in Wasser, das mit sehr wenig Salzsäure versetzt war, nochmaliges Auswaschen des Hydrats, welches die letzten Spuren Salzsäure mit grofser Hartnäckigkeit zurückhielt. Bei gewöhnlicher Temperatur und mehrtägiger Berührung mit dieser Gallerte lösten 100 Was-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 129; Pharm. Centr. 1856, 858. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 438.

Kieselerde. ser 0,09, 100 kohlensäurehaltiges Wasser 0,078 Kieselerde. Wird diese Gallerte, selbst ohne Zusatz von Wasser, in verschlossenen Gefäfsen längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so verflüssigt sie sich; die so erhaltene Flüssigkeit hält in 100 Theilen 2,49 Kieselerde, wird nicht gefällt durch Zusatz auch bedeutender Mengen von Alkohol, gelatinirt aber auf Zusatz concentrirter Salzlösungen. Bei freiwilligem Verdunsten der verflüssigten Gallerte wird die Flüssigkeit dick syrupartig und erstarrt dann zu einer weichbrüchigen durchsichtigen Masse, die bei weiterem Austrocknen zerreifst und endlich hartbrüchige durchsichtige Platten von den Eigenschaften des edlen Opals bildet. Diese Platten lösen sich auch nach starkem Glühen vollständig und leicht in wässerigem Kali oder kohlens. Kali, sind unlöslich im Wasser, werden bei dem Erwärmen emailartig weifs, bei stärkerem Erhitzen aber wieder durchsichtig; die emailartig gewordenen Stücke werden mit Wasser befeuchtet momentan durchsichtig, die durch stärkeres Erhitzen durchsichtig gewordenen werden an der Luft opalisirend und absorbiren Wasser mit grofser Energie und unter starkem Knistern. Wenn Kieselerdegallerte gleich nach dem Auswaschen dem freiwilligen Abdunsten überlassen oder bei gelinder Wärme getrocknet wird, so erhält man auch opalartige, aber nur durchscheinende und rissige Massen; bei längerem Stehen der Gallerte in einem verschlossenen Glase scheint sie zusammenzusintern und dann giebt sie bei gelinder Wärme durchsichtige opalartige Stücke. Aus der verflüssigten Gallerte oder der bis zur Syrupdicke abgedampften Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen von Kieselerde zu erhalten, gelang nicht, und Maschke betrachtet die entgegenstehenden Angaben als auf Täuschung beruhend. — Wird in einer ziemlich concentrirten, beinahe kochenden Lösung von kohlens. Kali Kieselerdegallerte bis zur Sättigung gelöst, so verwandelt sich alle überschüssig zugesetzte Gallerte bald in eine weifse, harte, sandig anzufühlende Masse; die Lösung erstarrt bei dem Erkalten zu einer weifsen, nicht gallertartigen Masse

(verdünnte Lösungen dagegen gelatiniren), die nach dem Auspressen und Auswaschen Kieselerde als ein weißses zartes Pulver hinterläfst. Wird aber die gesättigte Lösung bei derselben Temperatur, bei welcher die Lösung erfolgte, eingedampft, so bleibt sie klar; es scheidet sich auf ihr Kieselerde als eine durchsichtige Haut ab, die sich in der Flüssigkeit zu einem durchscheinenden Klumpen zusammenkneten läfst, aber in Wasser zu einem sandigen, in wässerigem kohlens. Kali leichtlöslichen Pulver zerfällt; als solches Pulver mit einer bei 100° gesättigten Lösung von Kieselerdegallerte in wässerigem kohlens. Kali während 8 Tagen in Glasröhren eingeschmolzen auf 100° erhitzt wurde, war es etwas zusammengesintert und zum Theil durchsichtig geworden, und löste sich jetzt bei dem Kochen mit wässerigem kohlens. Kali weit schwieriger. Kieselerde.

Nach Kuhlmann (1) scheidet sich, wenn man über eine concentrirte Lösung von kiesels. Kali Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure vorsichtig schichtet und das Ganze ruhig stehen läfst, so dafs eine Mischung und Einwirkung der Flüssigkeiten nur sehr langsam vor sich geht, die Kieselsäure allmälig als eine feste harte, durchscheinende, dem Opal ähnliche Masse aus.

Matthieu Plessy (2) hat die Beobachtungen mitgetheilt, welche er an dem aus einer Lösung von kiesels. Natron mittelst Essigsäure abgeschiedenen Kieselerdehydrat gemacht hat. Der Wassergehalt desselben, nach dem Trocknen an der Luft oder bei 100°, wurde schwankend gefunden; es verliere durch die Einwirkung schwacher Wärme die glasige Structur, und nehme sie an feuchter Luft, durch Wiederaufnahme des verdampften Wassers, wieder an.

Pelouze (3) hat über die s. g. Entglasung des Glases, Glas.

(1) In der S. 11 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XLI, 599; J. pr. Chem. LXVII, 221; Dingl. pol. J. CXL, 285. — (3) Compt. rend. XL, 1321; Instit. 1855, 229; Dingl. pol. J. CXXXVII, 182; J. pr. Chem. LXVII, 25; Pharm. Centr. 1855, 571; Chem. Gaz. 1855, 281.

Glas. den Uebergang desselben in eine porcellanartige krystallinische Masse, Untersuchungen angestellt. Bekanntlich waren in Beziehung auf diesen Vorgang zwei Ansichten aufgestellt worden : nach der einen ist diese Umwandlung nur eine Veränderung im Aggregatzustand ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung, nach der andern findet auch letztere und namentlich ein Austreten von Alkali aus der krystallinisch werdenden Glasmasse statt. Pelouze erklärt sich für die erstere Ansicht. Er giebt an, bei zahlreichen Analysen für die in einer Glasmasse, welche längere Zeit hoher Temperatur ausgesetzt war, sich bildenden krystallinischen Massen dieselbe Zusammensetzung gefunden zu haben, wie für den noch glasigen Theil. Tafelglas, durch 24 bis 48stündiges Erhitzen in einem Kühlofen vollständig entglast, erleidet dabei keinen Gewichtsverlust, läfst sich dann wieder zu gewöhnlichem Glase zusammenschmelzen, das bei hinreichend langem Erhitzen bis zur Erweichungstemperatur wiederum Entglasung zeigt, u. s. f.; dieselbe Masse Glas, zum zweiten und dritten Male entglast, erleidet dabei so wenig einen Gewichtsverlust wie bei der ersten Entglasung. — Tafelglas, 24 bis 48 Stunden bis zur Erweichung erhitzt, wird vollständig entglast und porcellanähnlich; auf einer Bruchfläche zeigt es sich als aus dünnen, dichtgedrängten, undurchsichtigen, auf die Flächen der Glasscheibe rechtwinkelig stehenden Nadeln zusammengesetzt. Die Entglasung geht stets von den Oberflächen des Glases aus, und oft, wenn das Glas nicht genügend lange erhitzt gewesen war, zeigt sich in der Mitte noch eine durchsichtige Schichte gewöhnlichen Glases; auch nach vollendeter Entglasung ist gewöhnlich das Zusammentreffen der von den entgegengesetzten Oberflächen aus sich fortpflanzenden Krystallisationen durch eine Linie angedeutet (1). Seltener

(1) Viele dieser Erscheinungen hat bereits vor langer Zeit Lewis sehr genau beschrieben; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 368.

ist die Textur des umgewandelten Glases nicht faserig, sondern feinkörnig oder emailartig. Das in grofsen Massen umgewandelte Glas zeigt manchmal grünlichgelbe, bis zu 1 Centimeter lange, meist aber kürzere, fest an einander haftende und durch einander verfilzte Krystallnadeln. Das Glas nimmt bei dem Entglasen ein etwas geringeres spec. Gewicht an, wird aber härter, so dafs es an Stahl Funken giebt; es wird weniger leicht zerbrechlich. Das entglaste Glas leitet die Wärme schlecht, die Electricität indefs ziemlich gut; es ist nur um weniges schwerflüssiger, als das gewöhnliche Glas. Alle Glassorten sind der Entglasung fähig; auch Krystallglas, welches zu einer porcellanartigen Masse wird, die keine faserige Textur zeigt; Kaliglas wird schwieriger entglast als Natronglas. Die Entglasung scheint befördert zu werden durch Einmengen von schwer schmelzbaren Substanzen (Asche, Sand) oder selbst von fein zertheiltem Glas in die taigige Glasmasse. Auch gefärbte Gläser sind der Entglasung fähig. Glas.

Dumas (1) betrachtet die eigentliche Frage, ob der Uebergang des amorphen Glases in eine krystallinische Masse mit einer Aenderung in der Zusammensetzung verbunden sei, als noch nicht entschieden. Er erinnert an seine eigenen früheren Untersuchungen und an spätere von Leblanc, nach welchen die in lange erhitztem Glas sich ausscheidenden Krystalle an den glasig gebliebenen oder länger glasig bleibenden Theil Alkali abzugeben scheinen. Er betrachtet es als wahrscheinlich, dafs Glas — welches nicht eine bestimmte chemische Verbindung, sondern eine Mischung verschiedener Silicate in veränderlichen Verhältnissen ist — bei vollständiger Entglasung zu einem Aggregat ungleicher Krystalle wird, unter welchen die zuerst sich ausscheidenden schwerer schmelzbaren eine andere

(1) Compt. rend. XL, 1327; Instit. 1855, 231; Dingl. pol. J. CXXXVII, 187; J. pr. Chem. LXVII, 32; Pharm. Centr. 1855, 573; Chem. Gaz. 1855, 285.

Glas. Zusammensetzung haben können, als die zuletzt krystallisirende Masse; eine Glasmasse kann hiernach ohne Gewichtsverlust entglast, wieder zu durchsichtigem Glas geschmolzen und dieses wiederum entglast werden, ohne dafs deswegen die Möglichkeit chemischer Veränderungen in der Zusammensetzung der einzelnen Theile der Glasmasse widerlegt wäre.

Jenzsch (1) untersuchte ein bei dem Glühen von carrarischem Marmor in einem hessischen Tiegel in einem Töpferofen durch Einwirkung der Tiegelmasse auf den Kalk entstandenes bouteillengrünes Glas (*A*) von 2,902 spec. Gew., so wie darin befindliche graubraune krystallinische Partheeen (*B*) von 2,913 spec. Gew., und blafs-smalteblaue strahlig-krystallinische Ausscheidungen (*C*) von 2,892 spec. Gew. (Die Masse *B* wurde durch Schmelzen ohne Gewichtsverlust zu einem grünen Glas von 2,898, die Masse *C* ebenso zu einem solchen Glas von 2,873 spec. Gew.) Er fand die Zusammensetzung :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	Summe
A	44,93	9,77	1,26	40,76	1,64	1,36	99,72
B	44,44	9,88	1,27	40,74	?	?	?
C	45,98	7,92	0,06	41,07	0,49	4,20	99,72

Die amorphe Masse *A* und die krystallinische Ausscheidung *B* haben hiernach dieselbe Zusammensetzung.

Splitgerber (2) hat an frühere Beobachtungen über die Färbung von Glas erinnert, welches bei Zusatz einer verkohlbaren Substanz (Borke, Weinstein, Zucker u. a.) zum gewöhnlichen weifsen Glassatz und Weglassung jeder oxydirenden Substanz entsteht; solches Glas ist braungelb gefärbt, wird bei schwachem Rothglühen immer dunkler, nur noch rothes Licht durchlassend, und zuletzt undurch-

(1) Pogg. Ann. XCV, 307; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 506. — (2) Pogg. Ann. XCV, 472; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 260; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 292; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 34; Pharm. Centr. 1855, 622.

sichtig, bei stärkerer Erhitzung bis zum beginnenden Erweichen aber wieder durchsichtig; bei abermaligem Erhitzen zeigt sich dann wieder die dunklere Färbung. Splitgerber, welcher die Ursache dieses Verhaltens nicht in einem Gehalt an Kohle, sondern in einem Gehalt an Schwefel oder vielmehr Schwefelmetallen (aus den in der Potasche oder Soda enthaltenen schwefels. Salzen gebildet) sucht (1), glaubt, der Schwefel könne noch seinen Verbindungen mit Alkalimetallen und durch diese Verbindungen auch dem Glas solche Färbungen mittheilen, wie er sie für sich in seinen verschiedenen Modificationen nach Magnus' Untersuchungen (2) zeigt. Glas.

In einem als Yttroilmenit benannten Mineral hatte bekanntlich R. Hermann früher (3) eine als Ilmensäure bezeichnete Säure gefunden, deren Eigenthümlichkeit er auch noch vertheidigte, als H. Rose dieselbe für mehr oder weniger verunreinigte Niobsäure erklärt hatte (4). Hermann hat jetzt (5) neue Untersuchungen über Ilmenium, Niobium und Tantal mitgetheilt, und er beharrt dabei, das Ilmenium als ein von dem Niobium wesentlich verschiedenes Metall zu betrachten, wenn er auch die grofse Aehnlichkeit der entsprechenden Verbindungen beider Metalle zugiebt Es gelingt nicht, von dem, was Hermann jetzt an Beweisen für die Eigenthümlichkeit des Ilmeniums und an Angaben über die Verbindungen desselben mittheilt, einen genügenden Auszug innerhalb der hier zulässigen Grenzen zu geben, und auch bezüglich der von ihm geäufserten neuen Ansichten über die Constitution der Wolfram-, Tantal- und Niobiumverbindungen verschieben wir die Besprechung für einen der folgenden Jahresberichte, wo wir zugleich die Ilmenium; Niobium; Tantal.

(1) Splitgerber fand in solchem Glas, das die Veränderung der Farbe schön zeigte, 62,48 pC. Kieselerde, 9,46 Kalk, 1,72 Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, 26,04 Kali und 0,35 Schwefel. — (2) Jahresber. f. 1854, 303. — (3) J. pr. Chem. XXXVIII, 91. 119; Berzelius' Jahresber. XXVII, 97. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 404. 1208 ff. — (5) J. pr. Chem. XVL, 54; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 593.

zu erwartenden Aussprüche anderer mit diesen Gegenständen beschäftigter Chemiker mittheilen können.

Wolfram. Nach Rammelsberg (1) fällt Salzsäure aus der Auflösung des einfach-wolframs. Natrons zweifach-wolframs. Natron als krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung NaO, 2 WO_3 + 2 HO.

Wöhler (2), welcher schon früher gefunden hatte, dafs bei dem Durchleiten einer Mischung von Wolframchlorid und getrocknetem Wasserstoffgas durch eine glühende Glasröhre metallisches Wolfram als dichter glänzender Spiegel erhalten wird, hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Uslar über dieses Verhalten angestellt hat. Man erhält dasselbe Resultat bei Einwirkung von Wasserstoffgas auf das blafsgelbe Oxychlorid und auf das dunkelrothe Chlorid; das Product der Einwirkung ist metallisches Wolfram und nicht etwa eine niedrigere Oxydationsstufe. Das auf diese Art reducirte Wolfram bildet an dem Glas einen glänzenden, dunkel stahlfarbenen Metallspiegel, auf der vom Glas abgewendeten Seite zeigt es eine hellere matte Eisenfarbe. Es läfst sich theilweise in zusammenhängenden Rinden vom Glas ablösen, ist spröde und sehr hart, hat das spec. Gew. 16,54 (aus Stickstoffwolfram reducirtes pulverförmiges Wolfram ergab das spec. Gew. 17,5, aus krystallisirtem saurem wolframs. Kali durch Wasserstoffgas reducirtes das spec. Gew. 18,26). An der Luft erhitzt läuft es stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Säure, wobei indessen stets ein unverbrannter Kern im Innern bleibt. Das auf die angegebene Art reducirte Wolfram wird durch keine Säure, auch nicht durch Königswasser verändert, und auch von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen, aber von einer Mischung von Kalilauge und unterchlorigs. Natron leicht gelöst. Bei einem Versuche, metallisches Wolfram durch Schmelzen von

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 255; J. pr. Chem. LXV, 507.

Schwefelwolfram WS_3 mit überschüssigem Cyankalium zu erhalten, bildete sich viel Schwefelcyankalium und schwarzes Schwefelwolfram WS_2, das durch neues Schmelzen mit Cyankalium nicht weiter verändert wurde. Wolfram.

Auch das Molybdän kann aus seinen Chloriden durch Wasserstoffgas bei der Glühhitze reducirt erhalten werden; es bildet an dem Glas einen glänzenden, hell stahlfarbenen Metallspiegel, an der vom Glas abgewendeten Seite ist es matt zinnweifs. Es läfst sich leicht vom Glas trennen und zeigt eine gewisse Geschmeidigkeit. In Gestalt eines wie geschmolzen aussehenden, mattem Silber ähnlichen Metallblechs wurde das Molybdän auch aus Molybdänsäure erhalten, die in einem Porcellanschiffchen im Porcellanrohr bei starker Rothglühhitze durch trockenes Wasserstoffgas reducirt wurde. Molybdän.

Wicke (1) empfiehlt zur Zersetzung des natürlich vorkommenden molybdäns. Bleioxyds (Gelbbleierzes), dasselbe fein gepulvert mit etwa der dreifachen Menge concentrirten wässerigen Ammoniaks zu übergiefsen und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis sie intensiv dunkel-braunroth gefärbt ist, wo Schwefelmolybdän-Schwefelammonium in Lösung geht (ein Theil dieses Schwefelsalzes scheidet sich in dunkelgrünen, an der Luft sich rasch verändernden Prismen aus, welche in Wasser leicht mit intensiv-rothbrauner Färbung löslich sind), das ungelöst bleibende schwarze Pulver nach dem Abspülen mit Wasser nochmals mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu behandeln, und die verdünnte Lösung des Schwefelmolybdän-Schwefelammoniums mit Salzsäure zu versetzen, wo sich das Schwefelmolybdän als brauner flockiger Niederschlag ausscheidet, aus welchem reine Molybdänsäure dargestellt werden kann. — Wöhler (2) bemerkt dazu, dafs man auch alles Molybdän als Schwefelsalz in Auflösung bringen kann, indem man

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 373; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 56; J. pr. Chem. LXVII, 381. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 374.

Molybdän. das fein zerriebene Gelbbleierz mit starker Natronlauge erhitzt und allmälig Schwefelblumen hinzufügt.

Die Krystalle des *einfach-molybdäns. Ammoniaks*, NH_4O, MoO_3, sind nach Marignac (1) monoklinometrisch und zeigen die Flächen $0P . \infty P . \infty P \infty . + P . + 2P \infty$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 60^\circ 0'$, $+ P : + P$ daselbst $= 80^\circ 10'$, $0P : \infty P = 109^\circ 10'$, $0P : \infty P \infty = 131^\circ 3'$, $0P : + 2P \infty = 111^\circ 22'$; die Krystalle verwittern, wohl durch Verlust an Ammoniak, an der Luft ziemlich rasch. — Das *zweifach-molybdäns. Ammoniak*, $NH_4O, HO, 2MoO_3$, bildet nach Marignac monoklinometrische Krystalle, mit den Flächen $\infty P . (\infty P \frac{4}{3}) . (\infty P 2) . (\infty P \infty) . (P \infty) . (2P \infty) . + (3P3) . + P \frac{4}{3} . + P6$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 150^\circ 24'$, $(\infty P \infty) : (P \infty) = 102^\circ 24'$, $(\infty P \infty) : (2P \infty) = 113^\circ 45'$, $\infty P : (2P \infty) = 115^\circ 59'$. Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen von $(\infty P \infty)$, und parallel dieser Fläche spaltbar.

In dem durch molybdäns. Ammoniak in phosphors. Salzen hervorgebrachten gelben Niederschlag (2) fand Nutzinger (3) nach dem Trocknen bei 100° 3,48 pC. Ammoniumoxyd, 3,82 Phosphorsäure, 92,70 Molybdänsäure.

Chrom. Chromsäure und chroms. Salze. Zum Beweis dafür, dafs die Chromsäure stärkere Säuren aus ihren Verbindungen austreibe und doch auch wiederum durch schwache Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben werde, und als Stütze für die Betrachtungsweise, dafs eine Base sich unter zwei auf sie einwirkende Säuren theile, führt Margueritte (4) folgende Versuche an. Eine verdünnte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali (deren Färbung man mit der einer andern Portion derselben Lösung vergleicht, welche sich in einer gleich weiten Glasröhre befindet) wird heller gefärbt, wenn man ihr Krystalle von

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 75. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 412; f. 1851, 349. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 549. — (4) J. pharm. [3] XXVII, 21; J. pr. Chem. LXIV, 502.

Chlorkalium, salpeters. Kali oder Ammoniak, schwefels. Kali oder Ammoniak zusetzt, was auf Bildung von einfach-chroms. Salz unter Austreibung von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure hinweist. Bei Zusatz von bors. oder kohlens. Natron tritt gleichfalls hellere Färbung (im letztern Fall auch Entwickelung von Kohlensäure) ein, aber umgekehrt färbt sich eine Lösung von einfach-chroms. Kali bei Zusatz von Borsäure (vgl. unten) oder Einleiten von Kohlensäure durch Bildung von zweifach-chroms. Kali roth, und dieses Salz scheidet sich selbst nach längerem Einleiten von Kohlensäure in Krystallen ab. Chromsäure und chroms. Salze.

Auch E. Schweizer (1) hat das Verhalten von schwächeren Säuren zum *chroms. Kali* untersucht. Bei der Mischung der Lösungen gleicher Aequivalente von zweifach-chroms. und einfach-kohlens. Kali entwickelt sich in der Kälte nur wenig Kohlensäure und die Flüssigkeit bleibt röthlich-gelb; es scheint sich hier zweifach-kohlens. Kali zu bilden; bei dem Kochen entweicht alle Kohlensäure. Kohlensäure in eine Lösung von einfach-chroms. Kali geleitet zersetzt dasselbe, namentlich bei 0°, und scheidet zweifach-chroms. Kali aus. Durch zweifach-kohlens. Kali wird eine Lösung von einfach-chroms. Kali selbst bei 0° nicht verändert. Borsäure zersetzt einfach-chroms. Kali nicht (vgl. oben); zweifach-chroms. Kali scheidet im Gegentheil aus Boraxlösung Borsäure aus. Wie die Borsäure verhält sich auch die Kieselsäure. Obschon einfach-chroms. Kali durch Essigsäure zu zweifach-chroms. wird, entweichen doch bei dem Abdampfen der gemischten Lösungen von zweifach-chroms. Kali und essigs. Kali Dämpfe von Essigsäure und es bleibt einfach-chroms. Kali zurück. Der Essigsäure ähnlich verhalten sich Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure; aus einer Lösung von einfach-stearins. Kali wird aber schon in der Kälte durch zweifach-chroms.

(1) J. pr. Chem. LXV, 173. Eine frühere Angabe vgl. im Jahresber. f. 1854, 351.

Chroms. Salze.

Kali Stearinsäure ausgeschieden. Benzoësäure löst sich in einer Lösung von einfach-chroms. Kali reichlich unter Bildung von zweifach-chroms. Salz, aber bei dem Eindampfen bilden sich wieder einfach-chroms. Kali und freie Benzoësäure. Benzoës. Natron und zweifach-chroms. Kali zersetzen sich auch bei dem Eindampfen der Mischung der Lösungen nicht. Der Benzoësäure ähnlich verhält sich die Salicylsäure, aber die salicylige Säure wirkt auf einfach-chroms. Kali nicht zersetzend ein. Aus einer Lösung von neutralem harns. Kali wird durch zweifach-chroms. Kali Harnsäure abgeschieden.

Bei Versuchen zur Darstellung des *zweifach-chroms. Ammoniaks* — dessen Zusammensetzung Darby (1) zu NH_3, $2CrO_3$, Richmond und Abel (2) zu $NH_4O, 2CrO_3$ gefunden hatten — erhielt Rammelsberg (3), indem er eine zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Chromsäure verdunsten liefs, ein braungelbes, stark efflorescirendes, beim Erhitzen unter Feuererscheinung sich zersetzendes Salz von nicht bestimmbarer Form, dessen Zusammensetzung sich zu $NH_4O, 6CrO_3 + 10HO$ ergab. — Für das *chroms. Kalk-Kali*, dessen Krystallen nach Schweizer (4) die Formel $CaO, CrO_3 + KO, CrO_3 + HO$, nach Duncan (5) $CaO, CrO_3 + KO, CrO_3 + 2HO$ zukommt, fand Rammelsberg die letztere Zusammensetzung bestätigt (6).

Schwefels. Chromoxyd-Kali.

Der Uebergang des krystallisirbaren violetten *schwefels. Chromoxyd-Kali's* durch Erwärmen in wässeriger Lösung in die s. g. grüne unkrystallisirbare Modification war bald als auf der Existenz zweier isomerer Salze, bald auf einer Allotropie des in beiden Modificationen enthaltenen Chromoxyds, bald auf einer Spaltung des Doppelsalzes in die

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 416. — (2) Jahresber. f. 1850, 312. — (3) In der S. 15 angef. Abhandl. — (4) J. pr. Chem. XXXIX, 261; Berzelius' Jahresber. XXVII, 152. — (5) Jahresber. f. 1850, 312. — (6) Ueber die Krystallform vgl. Rammelsberg's krystallograph. Chemie, 268 und die Berichtigungen in Pogg. Ann. XCIV, 517.

beiden es zusammensetzenden Salze, bald auf einem Verlust von chemisch gebundenem Wasser beruhend betrachtet worden. Dieser letzten, früher von Schrötter aufgestellten Ansicht schliefst sich Loewel (1) an, welcher die Einwirkung der Wärme auf Chromalaun ausführlicher untersucht hat. Er fand, dafs eine Spaltung der Bestandtheile dieses Salzes durch Erwärmen nicht anzunehmen ist, da aus den Lösungen, welche durch Erhitzen grün und unkrystallisirbar geworden sind, auch nach dem Concentriren sich kein schwefels. Kali ausscheidet; selbst wenn Chromalaun in einer Glasröhre eingeschmolzen bei 100° zum Schmelzen gebracht wird, scheidet die entstehende grüne Flüssigkeit bei dem Erkalten kein schwefels. Kali aus. — Die violetten Krystalle von Chromalaun Cr_2O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO verlieren bei mehrtägigem Verweilen in trockener Luft bei 25 bis 30° 12 Aeq. Wasser (diese betrachtet Loewel als Krystallisationswasser) und werden dabei lilafarbig; bei 100° entweicht eine neue Menge Wasser, und die Krystalle färben sich grün; durch allmäliges Erhöhen der Temperatur bis gegen 350° lassen sich auch die anderen 12 Aeq. Wasser austreiben, ohne dafs Schmelzen einträte. Die vollständig entwässerten Krystalle sind grün und lösen sich ohne Rückstand in siedendem Wasser, aber bei einer 350° etwas übersteigenden Temperatur werden sie, ohne erheblichen Gewichtsverlust, rasch grünlichgelb und nun sind sie vollkommen unlöslich in siedendem Wasser. — Wenn der violette Chromalaun — durch Erhitzen oder Kochen der Lösung, oder auch durch Schmelzen der Krystalle in einer verschlossenen Glasröhre bei 100° — in die grüne unkrystallisirbare Modification übergeht, so verliert er, aufser den 12 Aeq. Krystallisationswasser, mindestens noch weitere 6 Aeq. Wasser; die grüne Flüssigkeit trocknet bei 25 bis 30° in trockener Luft zu

Schwefels. Chromoxyd-Kali.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 313; im Ausz. Compt. rend. XL, 1169; Instit. 1855, 193; Pharm. Centr. 1855, 458. Bemerkungen von Chevreul Compt. rend. XL, 1172; Instit. 1855, 194; Pharm. Centr. 1855, 460.

Schwefels. Chromoxyd-Kali.

einer dunkelgrünen Masse ein, welche auf Cr_2O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 kaum noch 6 Aeq. Wasser enthält. Loewel nimmt hiernach an, das grüne Salz enthalte 6 Aeq. Constitutionswasser weniger, als das violette. Das durch diesen Verlust an Constitutionswasser in die grüne Modification übergeführte Salz nimmt in wässeriger Lösung auch bei niedrigerer Temperatur die 6 Aeq. Constitutionswasser nur äufserst langsam wieder auf; in einer solchen Lösung ist selbst nach monatelangem Stehen nicht alles schwefels. Chromoxyd-Kali in die violette krystallisirbare Modification übergegangen. Erkalten sehr concentrirte Lösungen der grünen Modification in zugeschmolzenen Röhren, so scheiden sie selbst nach jahrelanger Aufbewahrung keine Krystalle ab, obgleich auch unter diesen Umständen die grüne Modification allmälig Wasser aufnimmt und zu krystallisirbarem Salze wird; es bildet sich alsdann eine übersättigte Lösung, welche bei dem Oeffnen der Röhre sogleich eine reichliche Menge von violettem Chromalaun abscheidet. — Werden Krystalle von Chromalaun in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° in ihrem Krystallisationswasser geschmolzen und dann die Temperatur auf 200° gesteigert, so verändert sich die grüne Flüssigkeit nicht und es scheidet sich Nichts aus. — Loewel erinnert noch an die von ihm früher (1) gemachte Beobachtung, dafs aus einer Lösung von violettem Chromalaun in der Kälte die Schwefelsäure durch Chlorbaryum vollständig ausgefällt wird, aus einer durch Erhitzen grün gewordenen nach dem Erkalten derselben Chlorbaryum aber die Schwefelsäure nur unvollständig niederschlägt. Er glaubt mit Hinblick auf diese Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften, und darauf, dafs das erhitzt gewesene schwefels. Chromoxyd-Kali einen anderen Gehalt an Constitutionswasser besitzt und das bei dem Erhitzen verlorene Constitutionswasser nicht in kalter wässeriger Lösung sofort wieder aufnimmt, — dafs die Unterscheidung des violetten krystallisirbaren und des grünen

(1) Compt. rend. XX, 1364.

unkrystallisirbaren Salzes als blofser Modificationen eine ungenügende sei.

Das aus einem Manganoxydulsalz durch Oxalsäure als weifser (mit einem Stich ins Rothe) pulveriger Niederschlag gefällte, bei 100 bis 120° wasserfrei werdende oxals. Manganoxydul hinterläfst nach Liebig (1), wenn es in einer Verbrennungsröhre erhitzt wird, unter Entwickelung gleicher Volume Kohlensäure- und Kohlenoxydgas reines *Manganoxydul* von grüner Farbe, welches bei Berührung mit einem glühenden Körper sich entzündet und zu Manganoxydoxydul verglimmt. Mangan. Manganoxyde.

Nach J. Otto (2) ist der aus chlorammoniumhaltiger Lösung von Manganchlorür nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak an der Luft sich ausscheidende, zuerst dunklere, alsbald aber voluminöser und heller werdende Niederschlag nicht Oxydhydrat, sondern ein *Hydrat des Oxydoxyduls* Mn_3O_4; bei hinlänglich langem Stehen der Flüssigkeit unter Zutritt der Luft und wiederholtem Ersetzen des verdunsteten Ammoniaks scheidet sich alles Mangan in Form eines dichten braunen Pulvers als Oxydoxydulhydrat ab, welchem etwas kohlens. Manganoxydul (durch Kochen mit Chlorammoniumlösung entfernbar) und geringe Mengen eines sauerstoffreicheren Oxyds beigemengt sind. Im reinen Zustand erhält man dieses Oxydoxydulhydrat, wenn man in eine ammoniakalische Manganchlorürlösung feuchtes, fein zertheiltes Manganhyperoxydhydrat (3) einträgt und all-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 116; Chem. Gaz. 1855, 330. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 372; Chem. Gaz. 1855, 171; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 512. — (3) Zur Darstellung des Hyperoxydhydrats fällt Otto Manganchlorürlösung durch überschüssig zugesetztes kohlens. Natron und sättigt die Flüssigkeit dann mit Chlor; das Hyperoxydhydrat wird durch Decantiren mit Wasser, welches zuerst (zur Entfernung von kohlens. Oxydul) mit Salpetersäure schwach angesäuert wird, ausgewaschen. Die leichte Desoxydation dieses Präparats ist nach Otto die Ursache, weshalb man nicht leicht darin das Verhältnifs von Mangan und Sauerstoff der Formel MnO_2 genau entsprechend findet; er selbst fand in dem sorgfältigst dargestellten Präparat auf 10 Aeq. Mn 19 Aeq. O.

Manganoxyde. mälig erhitzt, wo das letztere bei einer gewissen Temperatur plötzlich zu Oxydoxydulhydrat wird (man setzt, um Beimengung von Hyperoxydhydrat zu vermeiden, von diesem nur so viel zu, dafs noch etwas Mangansalz in Lösung bleibt); dasselbe bildet sich auch bei Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von schwefligs. Ammoniak auf Hyperoxydhydrat (langsam in der Kälte, rascher bei dem Erwärmen). Das reine Oxydoxydulhydrat ist lebhaft gelbbraun, mit einem Stich in's Rothbraune, scheidet sich dicht, fast körnig aus, wird durch Kochen mit Chlorammoniumlösung nicht verändert, wird durch verdünnte Säuren zu Manganoxydul und braunschwarzem Hyperoxydhydrat zerlegt; es enthält (wie getrocknet?) etwa 5 pC. Wasser.

Mangansalze. Hinsichtlich der Frage, ob die *Manganoxydulsalze* im reinen Zustand farblos oder röthlich seien (1), hat sich Burin du Buisson (2) dahin ausgesprochen, die reinen wasserfreien Manganoxydulsalze seien auch in dem krystallisirten Zustande farblos und nur die wasserhaltigen zeigen die röthliche Färbung, welche durch das Krystallisationswasser bedingt sein müsse, während Reithner (3) der Ansicht ist, die röthliche Färbung beruhe auf einem Gehalt an Manganoxydsalz.

Das *unterschwefels. Manganoxydul* krystallisirt nach Marignac (4) in rosenrothen, meistens undeutlichen Krystallen von der Zusammensetzung $MnO, S_2O_5 + 6\ HO$; bezüglich der näheren Beschreibung der (triklinometrischen) Krystallform derselben verweisen wir auf das Original.

Die bei dem Verdunsten einer Auflösung von *schwefels. Manganoxydul* bei 30 bis 40° sich bildenden Krystalle $MnO, SO_3 + 4\ HO$ sind nach Marignac (5) nicht, wie gewöhnlich angenommen wurde, rhombisch, sondern monoklinometrisch. Die beobachteten Flächen sind $\infty P . (\infty P 2) . 0 P$.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 358; f. 1854, 358. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 345. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 377. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 31. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 38.

(P ∞) . + P ∞ . — P ∞. Es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt ∞ P : ∞ P = 133°16′, (∞ P 2) : (∞ P 2) = 98°20′, (P ∞) : (P ∞) = 119°36′; 0 P : (P ∞) = 149°48′, 0 P : + P ∞ = 126°2′, 0 P : — P ∞ = 127°9′, 0 P : ∞ P = 90°48′. Die Krystalle zerfallen allmälig an der Luft. — An den bei 15 bis 20° gebildeten triklinometrischen Krystallen des Salzes MnO, SO_3 + 5 HO fand Marignac (wenn die gewöhnlich für die isomorphen Krystalle des schwefels. Kupferoxyds angenommene Stellung und Deutung der Flächen beibehalten wird) ∞ $\breve{P}$ ∞ : ∞ $\bar{P}$ ∞ = 77°2′, ∞′,P : ∞ P′, = 122°10′, P′ : ∞ P′, = 121°6′; bezüglich der vollständigeren Resultate der Messungen an diesen Krystallen verweisen wir auf das Original. Mangansalze.

Für die Zusammensetzung des krystallisirten *Manganchlorürs* fand Rammelsberg (1) MnCl + 4 HO; die monoklinometrischen Krystalle (2) scheinen mit denen des wasserhaltigen Chlornatriums NaCl + 4 HO isomorph zu sein, während sich ein Isomorphismus derselben mit den von Schabus für Eisenchlorür als FeCl + 4 HO beschriebenen Krystallen (3) nicht ergiebt. — Die Zusammensetzung des regulär krystallisirten Doppelsalzes mit Chlorammonium fand Rammelsberg = MnCl + NH_4Cl + HO; Hauer (4) hatte für das regulär krystallisirte Doppelsalz die Zusammensetzung MnCl + NH_4Cl + 2 HO gefunden, Hautz (5)

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Die Krystallform fand Rammelsberg (krystallographische Chemie, 45) monoklinometrisch, das Verhältniſs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,1525 : 1 : 0,6445, den Winkel der geneigten Axen = 80°35′, die Neigung ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82°40′, (P ∞) : (P ∞) daselbst = 115°6′, ∞ P ∞ : (P ∞) = 97°56′. Damit in Widerspruch stehen die Angaben von Schabus (Jahresber. f. 1854, 358). Marignac (in der S. 16 angef. Schrift, 19) fand für Krystalle, welche durch Abkühlen der Lösung oder bei freiwilligem Verdunsten der letzteren bei 15 bis 20° sich gebildet hatten, die Zusammensetzung MnCl + 4 HO und die von Rammelsberg beschriebene Krystallform. — (3) Jahresber. f. 1850, 327. — (4) Jahresber. f. 1854, 358. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 393.

früher ein monoklinometrisch krystallisirendes Doppelsalz $2\ MnCl + NH_4Cl + 4\ HO$ beschrieben.

Arsen. Vohl (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs graues Fliefspapier — aus altem Papier verfertigt, welches theilweise mit arsenhaltiger Farbe bedruckt war — häufig arsenige Säure in erheblicher Menge enthält.

F. Kefsler (2) hat mit Hülfe der von ihm (vgl. den Bericht über analytische Chemie) beschriebenen volumetrischen Methode das Atomgewicht des Arsens und des Antimons ermittelt. Eine Versuchsreihe ergab ihm für das Arsen die Zahl 75,08, eine andere 75,24, mit den früheren Bestimmungen von Pelouze (75) und von Berzelius (75,2) also nahe zusammenfallend. Für das Antimon fand er dagegen die Zahlen 123,58 bis 123,84; die von Berzelius ermittelte Zahl ist 129. Metallisches Antimon wird durch saures chroms. Kali direct zu Antimonsäure oxydirt.

Arsenige Säure. Nach Fresenius (3) wird das arsenigs. Natron in wässeriger Lösung bei längerem Stehen, wenn die Luft Zutritt hat, allmälig zu arsens. Natron, und auch die länger aufbewahrte Lösung von arsenigs. Kali (*solutio arsenicalis Fowleri*) erwies sich ihm arsensäurehaltig. — F. Mohr (4) fand hingegen in Lösungen von arsenigs. Natron, welche bis zu 10 Monaten in lufthaltigen, lose verschlossenen Flaschen aufbewahrt gewesen waren, die arsenige Säure unverändert. Diese Lösungen enthielten neben dem arsenigs. auch kohlens. Natron; Mohr läfst es unentschieden, ob Gegenwart von caustischem Alkali die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure befördere.

Antimon. Nach Beobachtungen von G. Gore (5) scheidet sich

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 181; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 105. — (2) Pogg. Ann. XCV, 204; Pharm. Centr. 1855, 499; J. pr. Chem. LXVI, 132. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 384; Dingl. pol. J. CXXXV, 449; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 116. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 222; Dingl. pol. J. CXXXVII, 205; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 505. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 73; Pogg. Ann. XCV, 173; J. pr. Chem. LXIV, 439; Instit. 1855, 148.

bei Einwirkung eines schwachen electrischen Stromes auf eine salzs. Lösung von Dreifach-Chlorantimon, wenn als positives Polende metallisches Antimon und als negatives Polende ein Kupferblech dient, an dem letzteren Antimon allmälig in Form einer silberglänzenden Platte aus, und wenn diese mäfsig durch einen Schlag erschüttert oder mit einem harten Körper gerieben wird, so tritt eine Explosion unter Bildung einer kleinen Wolke von weifsem Dampf, zuweilen unter Lichtentwickelung und fast stets unter deutlicher Wärmeentwickelung ein; dabei findet ein Zerspringen des Metalls statt. Dasselbe zeigt sich bei dem aus einer Mischung gleicher Volume der salzs. Chlorantimonlösung und gesättigter Chlorammoniumlösung electrolytisch abgeschiedenen Metall. — R. Böttger (1) fand das Zerbersten des aus Chlorantimonlösung auf galvanischem Wege abgeschiedenen Antimons bei dem Ritzen (und auch unter Wasser) bestätigt; er vermuthet, dafs die Erscheinung auf der Bildung eines festen Antimonwasserstoffs bei der Electrolyse beruhe. Antimon.

Mittheilungen von J. Lefort (2) über das Antimon, seine Reinigung und einige seiner Verbindungen enthalten Nichts, was hier ausführlicher zu besprechen wäre.

Mathieu Plessy (3) hat Angaben gemacht über die Bereitung des s. g. *Antimonzinnobers* (4) durch Zersetzung des Dreifach-Chlorantimons mittelst unterschwefligs. Natrons. Der bei dem Erwärmen der Mischung der Lösungen entstehende glänzendrothe Niederschlag scheint nur hygroscopisches Wasser zu enthalten; er ergab 1,1 pC. Wasser, 26,7 Schwefel und (aus der Differenz bestimmt) 72,2 Antimon, wonach er, im Gegensatz zu früheren Behauptungen, SbS_3 ist.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 334. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 93. — (3) Aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, 1855, Nr. 130 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 198; Polytechn. Centralbl. 1855, 1451; Pharm. Centr. 1855, 905. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 276. Ueber eine frühere Wahrnehmung des Antimonzinnobers vgl. Himly in Ann. Ch. Pharm. XLIII, 151.

Wismuth.

R. Schneider (1) fand, dafs das Herausdringen von Wismuthkugeln aus erstarrendem Wismuth sich nur bei unreinem Metall zeigt, und dafs die hervordringenden Kugeln, selbst wenn das angewendete Wismuth sehr unrein war, aus fast reinem Wismuth bestehen. Es scheint, dafs die im unreinen Wismuth enthaltenen Verbindungen, namentlich das Schwefelwismuth, früher erstarren als das reine Metall, und zwar unter Ausdehnung, so dafs letzteres hervorgedrängt wird. Schneider glaubt, dafs man hierauf eine vorläufige Reinigung des Wismuths gründen könne. Die Menge des bei dem Erstarren von unreinem Metall hervordringenden reineren Wismuths betrug 2,5 bis 3 pC. vom Gewicht des ersteren.

Wismuthchlorür.

Wismuthchlorür $BiCl_2$ bildet sich nach Schneider (2) bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf trockenes Ammonium-Wismuthchlorid (2 NH_4Cl, $BiCl_3$) bei etwa 300°; unter Entwickelung von salzs. Dämpfen und Sublimation von Chlorammonium wird das Doppelsalz zu einer purpurrothen Masse, die dann allmälig zu einer fast schwarzen öligen Flüssigkeit schmilzt; letztere erstarrt bei dem Erkalten zu einer dunkelbraunen, stark hygroscopischen, bisweilen krystallinischen Masse, die neben Chlorammonium Wismuthchlorür $BiCl_2$ enthält, sofern sie bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren sich auflösendes Wismuthchlorid und als schwarzes Pulver sich abscheidendes metallisches Wismuth giebt. Die vollständige Verjagung des Chlorammoniums und Reindarstellung des Wismuthchlorürs gelang indessen auf diese Weise nicht. Letztere Verbindung läfst sich aber rein erhalten, indem man 1 Th. gepulvertes Wismuth und 2 Th. Quecksilberchlorür innig gemengt in Glasröhren ein-

(1) Pogg. Ann. XCVI, 494; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 495; J. pr. Chem. LXVI, 189; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 196; Pharm. Centr. 1855, 701; Instit. 1855, 444; Phil. Mag. [4] XI, 18. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 130; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 559; J. pr. Chem. LXVI, 251; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 194; Pharm. Centr. 1855, 782; J. pr. Chem. LXVII, 36; Instit. 1856, 110.

geschmolzen während 3 bis 4 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt, wo sich unten in der Röhre eine Schichte Quecksilber ansammelt und über dieser sich das Wismuthchlorür als eine schwarze geflossene Masse befindet; letztere läfst sich, doch nur schwierig, von beigemischtem metallischem Wismuth und Quecksilber durch wiederholtes Umschmelzen in verschlossenen Röhren und längeres Erhitzen auf 230 bis 250°, wo sich die Verunreinigungen allmälig abscheiden, befreien. Das so erhaltene Präparat, von einer der Formel $BiCl_2$ nahe entsprechenden Zusammensetzung, ist eine schwarze, nicht krystallinische, stark hygroscopische Masse. Es wird durch Wasser unter Abscheidung von basischem Wismuthchlorid zersetzt; bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren löst sich Wismuthchlorid, während sich metallisches Wismuth als schwarzes Pulver abscheidet; Kali scheidet daraus unter schwarzer Färbung Wismuthoxydul ab, welches bald zu gelbem Oxyd wird. An der Luft erhitzt wird es schon bei etwa 300° zu Wismuthchlorid und metallischem Wismuth. Wismuthchlorid (sowie auch die Doppelsalze desselben) wird bei dem Schmelzen durch beigemischtes Chlorür dunkelviolett bis schwarz gefärbt. Wismuthchlorür.

Schneider fand ferner (1), dafs das nach Berzelius' Vorgang durch Erhitzen von Selen und Wismuth dargestellte Selenwismuth nur schwierig rein erhalten wird, da bei der Schmelztemperatur der Verbindung sich schon leicht etwas Selen verflüchtigt; die entstehende Masse sieht indessen, auch wenn sie überschüssiges Wismuth enthält, homogen aus, da das Wismuth wahrscheinlich, wie in Schwefelwismuth, auch in Selenwismuth bei höherer Temperatur löslich ist. Das reine, durch Schmelzen von 1 Aeq. Wismuth mit 3 Aeq. Selen und nochmaliges Umschmelzen des Products unter erneuertem Zusatz von Selen bei abgehaltener Luft dargestellte *Selenwismuth* $BiSe_3$ zeigt auf Selenwismuth.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 628; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 353; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 192; Pharm. Centr. 1855, 481.

Selenwismuth. frischen Bruchflächen hell-stahlgraue Farbe, Metallglanz und deutliches krystallinisch-blätteriges Gefüge; es hat 6,82 spec. Gew., die Härte des Bleiglanzes, und läfst sich leicht pulvern. Durch concentrirte Salzsäure wird es selbst bei dem Kochen kaum bemerkbar angegriffen, durch Salpetersäure und Königswasser leicht und vollständig zersetzt. — Es bildet mit Chlorwismuth eine dem schwefelbasischen Chlorwismuth $BiCl_3$, 2 BiS_3 (1) entsprechende Verbindung. Durch Eintragen von gepulvertem Selenwismuth in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid, Erhitzen der sich rothbraun färbenden Masse bis zu gleichmäfsigem Sieden derselben und bis kein unverändertes Selenwismuth mehr wahrzunehmen ist, und Behandeln der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure, welche die beim Abkühlen ausgeschiedenen kleinen Krystalle ungelöst läfst, erhält man letztere, das *selenbasische Chlorwismuth* $BiCl_3$, 2 $BiSe_3$, rein. Diese Verbindung bildet kleine, dunkelstahlgraue, metallglänzende Krystallnadeln; sie wird durch Wasser auch beim Kochen nicht verändert, durch concentrirte Salzsäure auch beim Kochen nicht bemerkbar angegriffen, durch siedende concentrirte Salpetersäure aber leicht und vollständig zersetzt. Kochendes wässeriges Kali oder eine Lösung von kohlens. Kali (letztere jedoch langsamer) zersetzt die Verbindung unter Entziehung des Chlors. Bei dem Erhitzen der Verbindung in einem Kohlensäurestrom verflüchtigt sich das Chlorwismuth unter Hinterlassung des Selenwismuths.

Zink. Bolley (2) hat Beiträge zur Kenntnifs der Moleculareigenschaften des Zinks veröffentlicht. Er erinnert an die differirenden Angaben über das spec. Gewicht und die Krystallform des Zinks, das verschiedene Verhalten dieses Metalls in Beziehung auf Dehnbarkeit und Löslichkeit in Säuren, und sucht, ob nicht für einzelne dieser Eigenschaften Abhängigkeiten existiren. — Bezüglich des Ge-

(1) Jahresber. f. 1854, 357. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 294; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 451; J. pharm. [3] XXVIII, 480.

fügen des Zinks fand er, dafs dasselbe wesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher es im geschmolzenen Zustand erhitzt gewesen war; bis fast zum Glühen erhitzt gewesenes Zink erstarrt, auch bei raschem Erkalten, mit blätterigem Gefüge; Zink, welches gerade bis zum Schmelzen erhitzt gewesen war, erstarrt, auch bei langsamem Erkalten, mit kleinkörnigem Gefüge. Er fand für Zink, welches bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesen, nach raschem Erkalten das spec. Gew. 7,16 bis 7,20, nach langsamem Erkalten 7,06 bis 7,19; für Zink, das bis fast zum Glühen erhitzt gewesen, nach raschem Erkalten das spec. Gew. 7,03 bis 7,18, nach langsamem Erkalten 7,03 bis 7,17. Das bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesene Zink fand er erheblich dehnbarer, als das bis fast zum Glühen erhitzt gewesene. Bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesenes und durch Eingiefsen in kaltes Wasser rasch abgekühltes Zink (*a*) löste sich, der feinen Zertheilung ungeachtet, nur sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure, eben so stark erhitzt gewesenes aber langsam abgekühltes Zink (*b*) löste sich etwas rascher; aber bei weitem schneller wurde Zink gelöst, das bis nahe zum Glühen erhitzt gewesen und durch Eingiefsen in kaltes Wasser rasch (*c*) oder durch Ausgiefsen auf eine erwärmte Platte (*d*) langsam erkaltet war; nach zweistündigem Einwirken verdünnter Schwefelsäure unter sonst gleichen Umständen auf je 1 Grm. dieser verschiedenen Zinkproben blieben von *a* 0,870, von *b* 0,575, von *c* 0,145 Grm. und von *d* fast Nichts ungelöst zurück. Bolley wirft die Frage auf, ob nicht die ungleichen Eigenschaften des Zinks darauf beruhen, dafs dasselbe dimorphe Zustände annehmen könne, und weist darauf hin, dafs das spec. Volum des Zinks mit dem mehrerer als dimorph betrachteter Metalle, des Platins, Iridiums und Palladiums, nahe zusammen falle. Zink.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat einige Bemer- Zinkverbindungen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 477; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 416.

Zinkverbindungen. kungen über die Reduction des Zinkoxyds und der Alkalien veröffentlicht. Wird Zinkoxyd in einer weiten Porcellanröhre stark erhitzt und Wasserstoffgas langsam darüber geleitet, so erhält man nicht reducirtes Zink, sondern es setzt sich Zinkoxyd krystallinisch an anderen Stellen der Röhre an, während bei dem Ueberleiten eines raschen Stroms von Wasserstoffgas über Zinkoxyd, das in einer engen Röhre stark erhitzt wird, Reduction des Oxyds erfolgt. (Doch giebt Deville auch an, Zinkoxyd werde bei der Hitze, welche eine Berzelius'sche Lampe geben kann, durch Wasserstoff noch nicht reducirt.) Nach Deville findet in beiden Fällen Reduction statt, aber in dem langsamen Gasstrom wirkt das verflüchtigte Zink in den kühleren Theilen der Röhre wieder auf den zugleich gebildeten Wasserdampf und es erzeugt sich wiederum Zinkoxyd, während in dem rascheren Gasstrom das Zink alsbald an so kalte Stellen hingerissen wird, dafs es hier abgesetzt nicht mehr auf den Wasserdampf einwirkt. Deville erinnert an ähnliche Erscheinungen der reciproken Afficität bei dem Natrium, welches bei Hellroth-Glühhitze das Kohlenoxydgas nicht zersetzt, bei Dunkelroth-Glühhitze aber in diesem Gas zu Natron wird, weshalb es bei der Natriumbereitung wesentlich darauf ankommt, den Natriumdampf und das Kohlenoxydgas möglichst rasch aus dem Reductionsgefäfs in die Vorlage zu leiten und darin abzukühlen; der Zusatz von kohlens. Kalk zu dem Gemenge von Kohle und kohlens. Natron, und die Anwendung von Steinkohle an der Stelle der Holzkohle bei der Natriumbereitung wirken namentlich in der Beziehung auf die Vergröfserung der Ausbeute von Natrium, dafs sie eine viel raschere und stärkere Gasentwickelung verursachen.

Bödeker (1) erhielt aus einer gesättigten Lösung von Zinkoxydhydrat in Natronlauge nach wochenlangem Stehen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 358; J. pr. Chem. LXVI, 126; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 435; f. 1852, 7.

derselben in einem verschlossenen Glase diamantglänzende anscheinend reguläre Octaëder von der Zusammensetzung ZnO, 2 HO (nach dem Trocknen über Chlorcalcium); schon durch die Einwirkung von siedendem Wasser wurden sie matt weifs. Zinkverbindungen.

Eine Auflösung von neutralem schwefels. Zinkoxyd giebt bei dem Abdampfen bei 50 bis 55° nach Marignac (1) monoklinometrische Krystalle ZnO, SO_3 + 6 HO, welche mit dem S. 345 besprochenen Magnesiasalz isomorph sind und die dort angegebenen Flächen zeigen; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 73°14′, $0P : \infty P \infty$ = 98°35′, $0P : -P$ = 119°.

Aus den Lösungen von Chlorzink und Chlorkalium odor Chlorammonium erhielt Rammelsberg (2) rhombisch krystallisirende (3) wasserfreie Doppelsalze ZnCl + KCl und ZnCl + NH_4Cl.

J. P. Cooke (4) hat bei weiterer Untersuchung der Legirungen von Zink und Antimon (5) gefunden, dafs bei dem Erstarren geschmolzener Mischungen mit 43 bis 70 pC. Zink sich Krystalle von der Form des s. g. Stibiotricincyls $SbZn_3$ ausschieden, welche 43 bis 64 pC. Zink enthielten (die reine Verbindung $SbZn_3$ enthält 43 pC. Zink), wobei die aus zinkreicherer Legirung sich bildenden Krystalle immer auch den gröfseren Zinkgehalt ergaben; bei dem Erstarren geschmolzener Mischungen mit 33 bis 20 pC. Zink schieden sich Krystalle von der Form des s. g. Stibiobizincyls $SbZn_2$ ab, welche 35 bis 21 pC. Zink enthielten (die reine Verbindung $SbZn_2$ enthält 33 pC. Zink). Die Krystalle ergaben in allen Fällen ein kleineres spec. Gewicht, als sich nach den specifischen Gewichten der Be-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 48. — (2) In der S. 15 angef. Abhandl. — (3) Ueber die Krystallform vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 205. — (4) Memoirs of the American Academy, new series, V, 337; Sill. Am. J. [2] XX, 222. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 222.

standtheile und dem Mischungsverhältnifs berechnet. Cooke erörtert ausführlich den Einflufs, welchen das Vorherrschen eines Bestandtheils in der erstarrenden Legirung auf die Zusammensetzung der sich bildenden Krystalle haben könne, und die Wirkung der Masse eines überschüssig vorhandenen Bestandtheils auf Abweichungen von dem Gesetz der Zusammensetzung nach bestimmten Proportionen.

Cadmium. Cadmiumverbindungen. R. F. Marchand (1) hatte angegeben, dafs oxals Cadmiumoxyd nach dem Erhitzen bis zum Schmelzpunct des Bleies grünes Suboxyd zurücklasse. A. Vogel d. j. (2) fand hingegen das auf diese Art erhaltene grünliche Pulver aus einem Gemenge von Cadmiumoxyd und metallischem Cadmium bestehend, welches letztere nach der Behandlung mit verdünnter Essigsäure als grauer, aus mikroscopischen glänzenden Metallkügelchen bestehender Rückstand bleibt. Bei je niedrigerer Temperatur das oxals. Cadmiumoxyd zersetzt wird, um so mehr Cadmiumoxyd findet sich in dem Rückstand.

C. v. Hauer (3) hat mehrere Cadmiumverbindungen untersucht. — *Schwefels. Cadmiumoxyd* scheidet sich bei dem Concentriren der überschüssige Säure enthaltenden Lösung in der Siedehitze in warzenförmigen Krystallen mit der (schon von Kühn gefundenen) Zusammensetzung $CdO, SO_3 + HO$ aus (bei 100° wird es wasserfrei). Das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte (auch das aus der wässerigen Lösung nach Zusatz von Alkohol sich abscheidende) schwefels. Cadmiumoxyd, dessen Form mit der der von Kopp und Rammelsberg (4) untersuchten Krystalle übereinstimmte, hält Hauer nach seinen Analysen für $3(CdO, SO_3) + 8HO$ (5); die luftbeständigen Krystalle

(1) Pogg. Ann. XXXVIII, 145. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 356. — (3) Wien. Acad. Ber. XV, 23; J. pr. Chem. LXIV, 477; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 292; Chem. Gaz. 1855, 221; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 250. — (4) Rammelsberg's krystallographische Chemie, 103. — (5) Rammelsberg (in der S. 15 angef. Abhandl.) fand für diese monoklinometrischen Krystalle des schwefels. Cadmiumoxyds, in welchen man früher nach Stromeyer 4 Aeq. Wasser angenommen hatte, die Zusammensetzung $CdO, SO_3 + 3HO$.

verlieren bei 100° nahezu 3 Aeq. Wasser, den Rest des Wassers bei schwachem Glühen; 1 Th. Wasser löst 0,59 wasserfreies Salz bei 23°, nicht viel mehr in der Hitze; die gesättigte wässerige Lösung kocht bei 102°. Das schwefels. Cadmiumoxyd-Ammoniak $CdO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$ zeigt an seinen monoklinometrischen Krystallen nach Rammelsberg's Bestimmung die Flächen $\infty P . (\infty P 2) . (\infty P 3) . (\infty P \infty) . \infty P \infty . 0 P . + P . - P . + \frac{1}{2} P \infty . (P \infty)$; es ist das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,74315 : 1 : 0,4945, der Winkel der geneigten Axen = 72° 19′; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 109° 24′, $0 P : + P$ = 135° 18′, $+ P : \infty P$ = 120° 21′. Das isomorphe Kalidoppelsalz ist schwieriger zu erhalten, da bei der Krystallisation sich zuerst vorzugsweise schwefels. Kali ausscheidet; es verwittert leicht. Aus der Lösung äquivalenter Mengen von schwefels. Cadmiumoxyd und schwefels. Natron krystallisirt erst nach starker Concentration ein Doppelsalz $CdO, SO_3 + NaO, SO_3 + 2 HO$ in kleinen Warzen. — *Salpeters. Cadmiumoxyd* krystallisirt aus der stark concentrirten wässerigen Lösung in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln mit der schon von Stromeyer gefundenen Zusammensetzung $CdO, NO_5 + 4 HO$; es ist zerfliefslich und schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. — Die bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak sich ausscheidende Verbindung von *Chlorcadmium und Ammoniak* (1) fand Hauer nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier = $CdCl + NH_3$. Bei dem Kochen von Cadmiumoxyd, Oxydhydrat oder kohlens. Cadmiumoxyd mit wässerigem Chlorammonium löst sich unter Ammoniakentwicklung viel Cadmium auf; die bei dem Abdampfen der Lösung sich ausscheidenden krystallinischen Rinden enthalten Chlorcadmium und Chlorammonium in wechselnden Mengen;

Cadmiumverbindungen.

(1) Ueber solche Verbindungen vgl. Berzelius' Jahresber. XXIII, 214; diesen Jahresber. f. 1853, 368.

Cadmiumverbindungen.

war aber das Kochen lange fortgesetzt, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat $CdCl + 2\,NH_4Cl$ krystallinisch ab. — Hauer erhielt ferner zwei den früher (1) beschriebenen Chlorammonium-Doppelsalzen entsprechende Verbindungen von *Chlorcadmium und Chlorkalium*. Aus der wässerigen Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorkalium auf 1 Aeq. Chlorcadmium scheidet sich bei langsamem Verdunsten oder bei rascherem Abdampfen $2\,CdCl + KCl + HO$ in seideglänzenden feinen Nadeln ab, welche leichtlöslich sind, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändern, bei 100° wasserfrei werden, bei stärkerem Erhitzen schmelzen und einen Theil ihres Chlorgehalts verlieren. Aus der von den vorhergehenden Krystallen getrennten Mutterlauge oder der Lösung von wenigstens 3 Aeq. Chlorkalium auf 1 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten $CdCl + 2\,KCl$ in grofsen wasserhellen Krystallen (2); es ist etwas weniger löslich, als das vorhergehende Salz, welchem es sich sonst ähnlich verhält. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente *Clorcadmium und Chornatrium* scheidet sich ein Doppelsalz in kleinen trüben warzenförmigen Krystallen aus, lufttrocken $CdCl + NaCl + 3\,HO$ (2 Aeq. Wasser entweichen bei 100°, das dritte bei 150 bis 160°). — Aus der Lösung gleicher Aequivalente *Chlorcadmium und Chlorbaryum* scheiden sich grofse glänzende Krystalle $CdCl + BaCl + 4\,HO$ aus (3), welche luftbeständig sind,

(1) Jahresber. f. 1854, 360. — (2) Hauer theilt mit, dafs die Form dieser Krystalle nach Rammelsberg's Bestimmung das Rhombendodekaëder sei, gewöhnlich durch Zurücktreten oder Verschwinden von 6 in Einer Zone liegenden Flächen rhomboëdrisch verzerrt. Die Krystalle des entsprechenden Ammonium-Doppelsalzes hatte Hauer früher (Jahresber. f. 1854, 360) als Rhomboëder beschrieben. Haidinger fand (Wien. Acad. Ber. XVII, 189), dafs die Krystalle von $CdCl + 2\,KCl$ wirklich rhomboëdrisch sind, mit den Flächen $R . \infty P2$; $R : R$ in den Endkanten $= 119°48'$; die Krystalle sind optisch-einaxig und zwar positiv; sie sind häufig, mit ∞R als Zusammensetzungsfläche, zu Zwillingen verwachsen. — (3) Enthält die Lösung überschüssiges Chlorbaryum, so bilden sich zuerst kleine Krystalle eines in Wasser schwerer löslichen Salzes, dessen Gehalt an Chlorcadmium sich schwankend ergab.

bei 100° 2, bei 160° die anderen 2 Aeq. Wasser verlieren und bei dem Glühen unter Verlust von etwas Chlor zu einer farblosen, nicht krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen; die Krystalle sind nach Rammelsberg's Bestimmung monoklinometrisch, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,8405 : 1 : 0,5128, und der Neigung der schief stehenden Axen = 75°45'; die Krystalle zeigen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . + P . - P . 0P . (2 P \infty)$; es ist $\infty P : \infty P \infty = 140^\circ 50'$, $\infty P : 0 P = 101^\circ 0'$, $0P + P = 137^\circ 40'$. — Eine Lösung gleicher Aequivalente *Bromcadmium und Bromkalium* giebt zuerst eine in seideglänzenden Nadeln sich ausscheidende Verbindung 2 CdBr + KBr + HO und dann Krystalle von CdBr + 2 KBr; beide Verbindungen stimmen in den Eigenschaften mit den entsprechenden Chlorverbindungen überein. Cadmiumverbindungen.

Hauer hat ferner, nachdem er einige allgemeinere Bemerkungen über die *Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen* vorausgeschickt (1), noch über mehrere derselben speciellere Angaben mitgetheilt (2). — *Baryumverbindungen.* Aus der Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorbaryum auf 1 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt die S. 392 erwähnte Verbindung CdCl + BaCl + 4 HO; aus der Lösung von 2 bis 3 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlorbaryum, nach vorgängiger Abscheidung der vorhergehenden Verbindung oder sogleich, 2 CdCl + BaCl + 5 HO in harten luftbeständigen Octaëdern und Tetraëdern, welche bei 100° langsam 2, bei 145 bis 150° weitere 2, bei 160° das letzte Aeq. Wasser verlieren. — Aus der Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlorstrontium krystallisirt eine *Strontiumverbindung* 2 CdCl + SrCl + 7 HO in wasserhellen zugespitzten Säulen. — *Calciumverbindungen.* Aus der Lö-

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 409; J. pr. Chem. LXVI, 176; Pharm. Centr. 1855, 681; Chem. Gaz. 1855, 431. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 331; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 787; Chem. Gaz. 1856, 1.

Cadmiumverbindungen. sung von 1½ Aeq. Chlorcalcium auf 2 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt $2\,CdCl + CaCl + 7\,HO$ in zerfliefslichen, sternförmig gruppirten, zugeschärften Säulen; bei dem Abkühlen einer heifs concentrirten, 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlorcalcium enthaltenden Lösung $CdCl + 2\,CaCl + 12\,HO$ in zerfliefslichen grofsen Krystallen. — *Magnesiumverbindungen.* Aus der Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlormagnesium krystallisirt $2\,CdCl + MgCl + 12\,HO$ in grofsen wasserhellen Säulen; aus der Lösung von 2 Aeq. Chlormagnesium auf 1 Aeq. Chlorcadmium $CdCl + 2\,MgCl + 12\,HO$ in zerfliefslichen tafelförmigen Krystallen. — Aus der syrupdicken Lösung von 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlormangan krystallisirt die *Manganverbindung* $2\,CdCl + MnCl + 12\,HO$ in blafs-rosenrothen bis farblosen Säulen; eine $2\,MnCl$ auf $1\,CdCl$ enthaltende Verbindung liefs sich nicht darstellen. — Aus der Lösung äquivalenter Mengen Eisenchlorür und Chlorcadmium krystallisirt die *Eisenverbindung* $2\,CdCl + FeCl + 12\,HO$ in farblosen, an der Luft sich bald grün und gelb färbenden Säulen, aus der Lösung von 1½ Aeq. Kobaltchlorür auf 2 Aeq. Chlorcadmium die *Kobaltverbindung* $2\,CdCl + CoCl + 12\,HO$ in etwas zerfliefslichen Säulen von der Farbe des Kobaltchlorürs, und unter denselben Verhältnissen die entsprechende *Nickelverbindung* in dunkelgrünen Säulen. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente Kupferchlorid und Chlorcadmium krystallisirt die *Kupferverbindung* $CdCl + CuCl + 4\,HO$ in feinen glänzenden, büschelförmig vereinigten Säulen, welche noch feucht grün, nach dem Trocknen blau sind. — Bezüglich der von Hauer gegebenen Zusammenstellungen und allgemeineren Betrachtungen müssen wir auf die oben citirten Abhandlungen verweisen.

Zinn. Zinnoxydul. Oxals. Zinnoxydul und daraus reines Zinnoxydul lassen sich nach Liebig (1) nach dem S. 379 bei Manganoxydul angegebenen Verfahren darstellen. Nach A. Vogel d. j. (2)

(1) In der S. 379 angef. Abhandl. — (2) N. Jahrb. Pharm. IV, 193.

ist der nach dem Erhitzen von getrocknetem oxals. Zinnoxydul bei abgehaltener Luft bleibende schwarze Rückstand nicht immer reines Zinnoxydul, sondern er kann bis zu 4 pC. Kohlensäure enthalten; wurde bei der Zersetzung die Hitze bis zum beginnenden Erweichen des böhmischen Glases gesteigert, so hinterblieb kohlensäurefreies Oxydul, welches aber licht-schiefergrau, dichter und weniger leicht zu Zinnoxyd verbrennend war, als das bei niedrigerer Temperatur dargestellte. Zinnoxydul.

Zinnoxyd. Zur Darstellung von fein zertheiltem Zinnoxyd (als Polirmittel dienender Zinnasche) erhitzt A. Vogel d. j. (1) das aus Zinnchlorürlösung durch Oxalsäure gefällte, ausgewaschene und getrocknete oxals. Zinnoxydul in kleinen Portionen in einem flachen Gefäfse unter stetem Umrühren, wo schon weit unter der Rothglühhitze unter beträchtlicher Volumvermehrung äufserst zartes und leichtes Zinnoxyd entsteht, welches dann zur Zerstörung noch beigemengten oxals. Zinnoxyduls etwas stärker erhitzt werden kann.

Rammelsberg (2) fand für das zinns. Natron, das er in kleinen unbestimmbaren, in Wasser vollständig löslichen Krystallen erhielt, die Zusammensetzung $NaO, SnO_2 + 3 HO$, in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen Moberg's.

Nach Haeffely (3) scheidet sich nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure zu einer Lösung von zinns. Natron und vorwaltendem arsens. Natron ein weifser gallertartiger Niederschlag aus, welcher bei gewöhnlicher Temperatur zu durchsichtigen Stücken von der Zusammensetzung $2 SnO_2, AsO_5 + 10 HO$ eintrocknet (bei 120° wird derselbe wasserfrei). Ueberschüssige Phosphorsäure giebt mit Zinnoxyd eine Verbindung $2 SnO_2, PO_5 + 10 HO$. —

(1) Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern, 1855, 85; Pharm. Centr. 1855, 413; Dingl. pol. J. CXXXVI, 318. — (2) In der S. 15 angef. Abhandl. — (3) Phil. Mag. [4] X, 290; Pharm. Centr. 1855, 838; J. pr. Chem. LXVII, 209.

Zinnoxyd. Werde die erwähnte Verbindung von Arsensäure und Zinnoxyd mit überschüssigem Natron behandelt, so zerfalle sie entsprechend der Gleichung : $2(2 SnO_2, AsO_5) + 9 NaO = 3(NaO, SnO_2) + 6 NaO, SnO_2, 2 AsO_5$. Letztere Verbindung krystallisire zuerst in seideartigen Nadeln mit beträchtlichem (48 pC.) Wassergehalt; sie entstehe auch bei dem Kochen von 2 Aeq. dreibasisch-arsens. Natron mit 1 Aeq. Zinnoxydhydrat.

Chlorzinn. Rammelsberg (1) fand für das aus der Lösung von Zinnchlorür und Chlorkalium in rhombischen Formen (2) auskrystallisirende Doppelsalz die Zusammensetzung $SnCl + KCl + HO$; er erhielt auch ein dem vorhergehenden isomorphes und entsprechend zusammengesetztes Ammonium-Doppelsalz. — Für das Doppelsalz von Zinnchlorid und Chlorkalium bestätigte er die Formel $SnCl_2 + KCl$, und er fand, dafs es in regulären Formen krystallisirt wie das entsprechende Ammonium-Doppelsalz $SnCl_2 + NH_4Cl$.

Schwefelzinn. Einfach-Schwefelzinn kann nach R. Schneider (3) leicht rein und zwar im krystallinischen Zustande in der Art erhalten werden, dafs man den durch Fällen von Zinnoxydullösungen mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen in kleinen Portionen, so lange er noch aufgenommen wird, in wasserfreies schmelzendes Zinnchlorür einträgt, wo eine dunkelbraune Flüssigkeit entsteht, welche bei dem Erkalten das Einfach-Schwefelzinn in Blättchen ausscheidet. Nach der Entfernung des Zinnchlorürs durch Behandeln mit stark verdünnter Salzsäure und Abschlämmen eines schwarzbraunen Pulvers (wahrscheinlich amorphen Einfach-Schwefelzinns) erhält man SnS in Form kleiner dünner, dunkelbleigrauer und metallglänzender, fettig anzufühlender und schwierig zu pulvernder Blättchen von 4,973 spec. Gew., welche durch selbst

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Hinsichtlich der Krystallform vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 211. — (3) Pogg. Ann. XCV, 169; J. pr. Chem. LXV, 249; Pharm. Centr. 1855, 875.

kochende Salpetersäure nur langsam angegriffen, durch kochende Salzsäure aber leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Blei. Bleioxyd.

Hausmann (1) hat die vorhandenen Angaben über die Krystallisation des Bleioxyds zusammengestellt und einige Beobachtungen über krystallinische Bleiglätte und das krystallinische Erstarren von geschmolzenem Bleioxyd mitgetheilt. Er kommt zu der Schlufsfolgerung, dafs nur rhombische Krystallform für das Bleioxyd mit Sicherheit nachgewiesen ist; die abweichenden Angaben können zum Theil dadurch veranlafst sein, dafs das geschmolzene Bleioxyd zu Aggregaten zahlreicher Krystallindividuen erstarrt, und solche Aggregate Formen anderer Krystallsysteme ähnlich sehen können.

Bleihyperoxyd.

Muck (2) erhielt bei der Darstellung des Bleihyperoxyds nach dem von Wöhler (3) angegebenen Verfahren ein mit Chlorblei verunreinigtes Präparat. Nach Geuther (4) hingegen erhält man nach jenem Verfahren bei Anwendung von reinem oder von chlornatriumhaltigem kohlens. Natron (im letzteren Falle wurde die Lösung des essigs. Bleioxyds allmälig und unter starkem Umschütteln zu der des kohlens. Natrons gesetzt) ein, nach dem Auswaschen, von Chlor ganz freies Bleihyperoxyd.

Bleisalze.

A. Engelhardt (5) hat die Einwirkung der Chlormetalle auf *Jodblei* untersucht. Nur Eisenchlorid und Kupferchlorid scheiden aus dem Jodblei, wie aus den Jodmetallen überhaupt, freies Jod ab; die übrigen Chlormetalle zersetzen sich ganz oder theilweise mit Jodblei nach doppelter Wahlverwandtschaft, und namentlich wenn das Jodblei im Ueberschufs vorhanden ist, bilden sich in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen, die als Jodblei zu

(1) Nachrichten v. d. Univ. u. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1855, Nr. 4, 40. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 546. — (3) Jahresber. f. 1854, 362. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 382. — (5) Petersb. Acad. Bull. XIV, 145; J. pr. Chem. LXVII, 293; Pharm. Centr. 1855, 817.

Bleisalze. betrachten sind, in welchem ein Theil des Jods durch Chlor ersetzt ist. Engelhardt hat mehrere solcher Verbindungen, welche übrigens keine constanten characteristischen Merkmale haben, ausführlicher untersucht.

A. Vogel d. j. (1) untersuchte den aus der Lösung von basisch-essigs. Bleioxd auf Zusatz von salpeters. Kali oder salpeters. Natron sich ausscheidenden Niederschlag. Er ist bei Anwendung concentrirter Lösungen klebrig, aber nach einiger Zeit krystallinisch werdend, bei Anwendung verdünnter Lösungen körnig-krystallinisch. Er löst sich schwer in wässerigem salpeters. Kali, er ist löslich in überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd. Er löst sich schwer in siedendem Wasser und scheidet sich bei dem Abkühlen in warzenförmig vereinigten Krystallnadeln ab, die in gröfseren Mengen grünlich erscheinen und nach dem Trocknen bei 100° $3\,PbO, NO_5 + 3\,HO$ sind (erst bei 205° im leeren Raum wird dieses Salz wasserfrei). 1 Th. wasserhaltiges Salz löst sich in 119,2 Th. kalten, in 10,5 Th. siedenden Wassers. — Das von Berzelius (2) untersuchte dreifach-basisch-salpeters. Bleioxyd unterscheidet sich von dem hier beschriebenen wesentlich im Wassergehalt.

Die milchweifsen, an feuchter Luft etwas zerfliefslichen Krystalle des *chlors. Bleioxyds*, $PbO, ClO_5 + HO$, sind nach Marignac (3) monoklinometrisch und mit den analog zusammengesetzten Krystallen des chlors. Baryts isomorph; sie zeigen meistens nur ∞P und $0P$, seltener auch $\infty P \infty$, $(\infty P \infty)$ und $-P\infty$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 82°40'$, $0P : \infty P \infty = 93°0'$, $0P : -P\infty = 141°26'$, $0P : \infty P = 91°59'$.

Marignac (4) hat auch die *Verbindungen des Bleioxyds mit der Ueberchlorsäure* untersucht. Einfach-überchlors.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 96; Pharm. Centr. 1855, 358; J. pr. Chem. LXV, 121. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 147. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 59. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 63.

Bleioxyd ist äufserst leichtlöslich; seine Lösung wird bei dem Verdunsten zu einer Masse undeutlicher spiefsiger Krystalle. Bei dem Kochen einer concentrirten Lösung dieses Salzes mit kohlens. Bleioxyd erhält man eine Lösung von basischem Salz, welche bei dem Verdunsten, wenn der Ueberschufs an Basis sehr grofs ist, undeutliche glanzlose Krystalle giebt, die bei Einwirkung von Wasser zu löslichem zweifach-basischem Salz und einem weifsen unlöslichen Rückstand (wahrscheinlich einem Salz mit grofsem Ueberschufs an Basis) zerfallen. Ist der Ueberschufs an Basis in der Lösung weniger grofs, oder läfst man die wie eben angegeben erhaltene und von dem unlöslichen Rückstand getrennte Lösung von zweifach-basischem Salz verdunsten, so erhält man ein Salz $2\,PbO, ClO_7 + 2\,HO$ in zweierlei, wesentlich verschiedenen Formen. Welche dieser Formen sich bilde, hängt nicht ab von der Temperatur (die zweierlei Krystalle scheiden sich bisweilen in derselben Flüssigkeit neben einander aus), vielleicht von der Anwesenheit etwas überschüssiger Basis, welcher Umstand die Bildung der zweiten Art von Krystallen zu befördern scheint. Die eine Art von Krystallen verliert an der Luft Glanz und Durchsichtigkeit nicht; an den monoklinometrischen Krystallen zeigen sich die Flächen $\infty P . 0 P . + P \infty . + 2 P \infty . + 2 P 2$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 71^\circ 50'$, $0 P : \infty P = 105^\circ 24'$, $0 P : + P \infty = 112^\circ 1'$, $0 P : + 2 P \infty = 87^\circ 3'$. Die zweite Art von Krystallen wird nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit matt; an den monoklinometrischen Formen finden sich die Flächen $\infty P . (P \infty) . + P \infty . - P \infty . + (2 P 2)$; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 90^\circ 17'$, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst $= 113^\circ 2'$, $+ P \infty : - P \infty = 112^\circ 39'$, $\infty P : + P \infty = 111^\circ 44'$, $\infty P : - P \infty = 114^\circ 32'$. — In einer jahrelang aufbewahrten Lösung von basisch-überchlors. Bleioxyd fanden sich kleine glänzende rhombische Krystalle ausgeschieden, deren Zusammensetzung (auch nach dem Umkrystallisiren) der Formel $2\,PbO, ClO_7 + 3\,HO + \frac{1}{4}\,(KO, ClO_7)$ Bleisalze.

Bleisalze. entsprach und welche nicht wieder dargestellt werden konnten; sie zeigten die Combination $\infty P . P . \frac{1}{2}P . 0P . \infty \breve{P} \infty . 2 \breve{P} \infty$; es ist $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 117^\circ 59'$, im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 96^\circ 6'$, $0P : P = 122^\circ 26'$, $0P : \frac{1}{2} P = 141^\circ 48'$, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 55^\circ 0'$, $\infty P : \infty P$ daselbst $= 104^\circ 46'$.

Eisen. Wöhler (1) empfahl zur Darstellung von fein zertheiltem Eisen für medicinische Zwecke, reinen Eisenvitriol zu entwässern, ihn mit dem 2- bis 3fachen Gewicht trockenen Chlornatriums gemengt in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum Glühen und Schmelzen zu erhitzen, die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, über das rückständige krystallinische Eisenoxyd nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glas oder Eisen getrocknetes Wasserstoffgas streichen zu lassen, nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft bis zum vollen, aber nicht zu starken Glühen zu erhitzen, so lange sich noch Wasser bildet, den Inhalt des Rohrs dann bei stetem Durchleiten von Wasserstoff erkalten zu lassen, und das Eisen erst nach völligem Erkalten (weil es sich sonst entzündet) herauszunehmen. Das so dargestellte reducirte Eisen bildet poröse, leicht zerreibliche, graue Blättchen und giebt ein leichtes graues Pulver. — Später hat Wöhler (2) noch mitgetheilt, dafs die vorherige Entwässerung des Eisenvitriols unnöthig ist. Ein anderes von ihm angegebenes Verfahren ist, das aus concentrirter Eisenvitriollösung durch heifs gesättigte Oxalsäurelösung gefällte oxals. Eisenoxydul nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom zu reduciren. Die Reduction geht schon bei schwacher Hitze vor sich; doch mufs das Eisenpulver bis zum sicht-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 125; J. pr. Chem. LXV, 126; Pharm. Centr. 1855, 367; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 459; Dingl. pol. J. CXXXVI, 211; Chem. Gaz. 1855, 246; Pharm. J. Trans. XIV, 575. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 192.

baren Glühen erhitzt werden, weil es sonst auch nach vollständigem Erkalten pyrophorisch ist.

Das durch Erhitzen von getrocknetem oxals. Eisenoxydul bei abgehaltener Luft erhaltene Eisenoxydul ist nach Liebig (1) nicht ganz frei von metallischem Eisen, jedoch das reinste Eisenoxydul, was sich wasserfrei darstellen läfst; es entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Eisenoxyd. Vgl. oxals. Eisenoxydul. Eisenoxydul.

Seit längerer Zeit liegen Beobachtungen dafür vor, dafs die Oxyde R_2O_3 Hydrate von sehr verschiedenem Verhalten gegen Säuren bilden können, und dafs Temperatureinflüsse und längeres Aufbewahren ein Hydrat in das andere übergehen lassen können. So war für das Eisenoxydhydrat angegeben, es werde durch längeres Aufbewahren unter Wasser schwerer löslich in Säuren (2); für das Thonerdehydrat war dasselbe angegeben (3), und W. Crum (4) hatte später gefunden, dafs bei längerem Erwärmen von essigs. Thonerde die Essigsäure entweicht und ein in den stärkeren Säuren unlösliches, in Essigsäure und Wasser lösliches Thonerdehydrat sich bildet, welches bei 100° getrocknet $Al_2O_3 + 2HO$ ist. — Péan de Saint Gilles (5) hat jetzt Untersuchungen über den Einflufs der Wärme auf das Eisenoxyd angestellt und gefunden, dafs hier eine Modification dieser Verbindung entstehen kann, deren Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Eisenoxyds höchst verschieden sind. Wird das gewöhnliche, aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällte und vollständig ausgewaschene Eisenoxydhydrat (für das im leeren Raume getrocknete wurde die Zusammensetzung $2Fe_2O_3 + 3HO$ gefunden) Eisenoxydhydrat.

(1) In der S. 379 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXVII, 103; diesen Jahresber. f. 1851, 358; f. 1853, 370; f. 1854, 363. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 398. — (4) Jahresber. f. 1853, 347. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 47; im Ausz. Compt. rend. XL, 568, 1243; Instit. 1855, 101; J. pharm. [3] XXVII, 364; J. pr. Chem. LXVI, 137; Pharm. Centr. 1855, 273. Bericht von Thénard Compt. rend. XLII, 31; Dingl. pol. J. CXXXIX, 280.

Eisenoxyd-hydrat.

in Wasser während 7 bis 8 Stunden auf 100° erhitzt, so geht die Farbe aus dem Ockergelben in Ziegelroth über. Das so umgewandelte Hydrat wird durch siedende concentrirte Salpetersäure kaum angegriffen, durch concentrirte Salzsäure nur beim Sieden oder längerem Digeriren gelöst. Es löst sich in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure zu einer rothen Flüssigkeit, welche im durchgelassenen Lichte klar, im zurückgeworfenen Lichte trübe erscheint, durch die kleinste Menge eines Alkalisalzes oder eines schwefels. Salzes gefällt wird und auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure einen rothen körnigen Niederschlag giebt, welcher bei dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser sich wieder auflöst. Das umgewandelte Hydrat giebt, wenn mit einer Mischung von Essigsäure und Ferrocyankalium zusammengebracht, kein Berlinerblau; es scheint $Fe_2O_3 + HO$ zu sein, verliert indessen bei tagelangem Verweilen in kochendem Wasser noch einige Procente Wasser (das während 3 Tagen in kochendem Wasser erhitzte enthielt noch 7,1 pC. Wasser); bei dem Erhitzen zum Glühen zeigt es nicht das Erglimmen. — Wird eine Lösung von reinem gewöhnlichem Eisenoxydhydrat in Essigsäure bis nahe zum Sieden erhitzt, so wird die rothe Färbung plötzlich viel intensiver und der Geruch nach Essigsäure entwickelt sich, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Es scheint dann eine Spaltung in basisches Salz und freie Essigsäure eingetreten zu sein; bei Zusatz eines löslichen schwefels. Salzes oder auch freier Schwefelsäure wird alles Eisen als gelbes unlösliches basisch-schwefels. Eisenoxyd gefällt. Läfst man die Lösung des Eisenoxydhydrats in Essigsäure nach dem Erhitzen erkalten, so beharrt auch dann noch die intensivere Färbung mehrere Stunden und Schwefelsäure bringt noch Fällung hervor; steht eine solche Lösung mehrere Tage lang in der Kälte, so zeigt sie indefs dann wieder die Eigenschaften einer Lösung von gewöhnlichem Eisenoxyd in Essigsäure. — Bei raschem Sieden einer Lösung von gewöhnlichem Eisenoxyd-

hydrat in Essigsäure verdampft fortwährend Essigsäure, und nach etwa halbstündigem Kochen scheidet sich alles Eisenoxyd als modificirtes Hydrat aus; schon alsbald nach Beginn des Kochens geht diese Ausscheidung vor sich, wenn eine kleine Menge eines anderen Salzes zugegen ist (salpeters. Baryt, die essigs., salpeters. und salzs. Salze von Eisenoxydul, Blei, Kupfer, Chrom und Thonerde verhalten sich indessen in dieser Beziehung unwirksam). — Erhält man eine Lösung von gewöhnlichem Eisenoxydhydrat in Essigsäure in einem verschlossenen Gefäſse längere Zeit bei etwa 100°, so wird die Färbung der Flüssigkeit heller roth, ohne an Intensität zu verlieren, und die Flüssigkeit erscheint im durchgelassenen Lichte klar, im zurückgeworfenen trübe; sie schmeckt nicht mehr metallisch, sondern nur noch nach Essigsäure, giebt bei Zusatz von Ferrocyankalium kein Berlinerblau und wird auf Zusatz von Schwefelcyankalium nicht intensiver gefärbt. Eine Spur Schwefelsäure oder Alkalisalz genügt alsdann, alles Eisenoxyd aus dieser Flüssigkeit als rothes, in allen Säuren in der Kälte unlösliches Eisenoxydhydrat sich abscheiden zu lassen; Zusatz verdünnter Salpetersäure und Salzsäure bringt in einer solchen Flüssigkeit keine Veränderung hervor, aber bei Zusatz derselben Säuren im concentrirten Zustand scheidet sich sofort alles Eisenoxyd als braunrothes körniges Pulver aus, welches auf poröses Porcellan gestrichen zu einem glänzenden braunen Firniſs eintrocknet, der sich in Wasser rasch zu einer im durchgelassenen Lichte klaren, im zurückgeworfenen Lichte trüben, intensiv gefärbten, fast geschmacklosen Flüssigkeit löst; letztere Lösung kann wiederum durch concentrirte Säuren oder die geringste Menge eines Salzes gefällt werden. Das mittelst kohlens. Natrons oder Schwefelsäure aus der erhitzt gewesenen Lösung des essigs. Eisenoxyds gefällte modificirte Hydrat ist braunroth, hat die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + HO$ (allzu lange auf 100° erhitzt verliert es etwas Wasser und giebt dann nicht mehr mit Essigsäure die rothe, im zurückgeworfenen Lichte Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydhydrat. trübe erscheinende Lösung), und zeigt beim Erhitzen bis zum Glühen nicht das Erglimmen. — Bezüglich der Einwirkung der Wärme auf Thonerdehydrat (vgl. S. 401) fand Péan de Saint-Gilles, dafs das gewöhnliche Thonerdehydrat bei 20stündigem Verweilen in kochendem Wasser unlöslich in Säuren und in Kali und zu $Al_2O_3 + 2HO$ wird. — Auf Chromoxydhydrat und essigs. Chromoxyd scheint eine Temperaturerhöhung auf 100° keine modificirende Einwirkung auszuüben, aber Iridiumlösungen scheinen sich den Eisenoxydlösungen ähnlich zu verhalten und alles Metall als Oxydhydrat abzuscheiden.

Eisensalze. Jenzsch (1) fand in einem nach Vorschrift der preufsischen Pharmacopoe von 1846 aus 3 Th. Eisenvitriol und 5 Th. phosphors. Natron, beide in der 6fachen Menge Wasser gelöst, dargestellten *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, einem bläulich-grauen, mikroscopisch-krystallinischen Pulver, nach dem Trocknen über Schwefelsäure 29,14 pC. Phosphorsäure, 36,79 Eisenoxyd, 10,23 Eisenoxydul, 24,99 Wasser; er erörtert, wie diese Substanz sowohl als der Vivianit durch theilweise höhere Oxydation einer der Kobaltblüthe analogen Verbindung $3FeO, PO_5 + 8HO$ und Austreten von Wasser entstehen könne. In dem durch Zusatz von phosphors. Natron zu einer Lösung von Eisenvitriol und einem Eisenoxydsalz erzeugten blaugrünen Niederschlag fand Jenzsch auch kleine weifse, nicht näher untersuchte Krystalle. — Nicklès (2) fand Vivianit an und in menschlichen Knochen, welche lange in der Erde gelegen hatten.

H. Rose (3) hat die weifse Farbe der Eisenoxyd-Alaune und die braune ihrer wässerigen Lösungen bespro-

(1) Pogg. Ann. XCVI, 139; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 211. — (2) Compt. rend. XLI, 1169; Instit. 1856, 4; J. pharm. [3] XXIX, 94; Sill. Am. J. [2] XXI, 402; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 443; f. 1854, 858. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 459; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 85; J. pr. Chem. LXIV, 432; Pharm. Centr. 1855, 224.

Eisensalze.

chen. Er zeigt, dafs bei der Lösung des weifsen Eisenoxyd-Alauns das Wasser dem Eisenoxyd Säure entzieht und ein basisches Eisenoxydsalz gebildet wird, welches in vielem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in wenigem Wasser auch bei erhöhter Temperatur auflöslich sein kann, aus der verdünnten Lösung aber durch Erhitzen gefällt wird; da alle basischen Eisenoxydsalze gelb bis braunroth und blutroth gefärbt sind und diese Färbung auch ihren Lösungen mittheilen, zeigt auch die wässerige Lösung des Eisenoxyd-Alauns Färbung. Wird der letztere in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so erhält man, da sich unter diesen Umständen ein basisches Eisenoxydsalz nicht bilden kann, eine farblose Lösung. Rose zeigt ferner das Unstatthafte der von Haidinger (1) vertheidigten Ansicht, im krystallisirten Eisenoxyd-Alaun können Eisen und Sauerstoff, statt zu Eisenoxyd, zu Eisenoxydul und Eisensäure verbunden sein, und in den grünen oxals. Eisenoxydverbindungen die Elemente der Oxalsäure und des Eisenoxyds zu Kohlensäure und Eisenoxydul. Gegen die letztere Betrachtungsweise erklärt sich auch Schönbein (2), welcher für die grünen oxals. Eisenoxydverbindungen noch andere Aehnlichkeiten mit den Eisenoxydulsalzen, als nur die grüne Farbe, zusammenstellt (die oxals. Eisenoxydverbindungen verhalten sich den Eisenoxydulsalzen entsprechend, sofern sie etwas süfslich schmecken, Guajaktinctur nicht bläuen sondern die gebläute Tinctur wieder entfärben, aus Jodkalium kein Jod ausscheiden, Indigolösung auch bei dem Erhitzen nicht entfärben, durch Schwefelcyanwasserstoff nicht geröthet, durch Gerbsäure und Gallussäure nur schwach violett gefärbt werden u. a.); er glaubt, dafs die Oxalsäure die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffäquivalentes, welches er als chemisch activ betrachtet (vgl. S. 267), vermindere und hierin der nächste Grund liege, weshalb die

(1) Jahresber. f. 1854, 164. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 275.

Kobaltoxyde. durch concentrirte Säuren (durch Salzsäure unter Chlorentwickelung) aber leicht gelöst. Schwarzenberg betrachtet sie als *kobaltsaures Kali*, und zwar nach dem Trocknen bei 100° als KO, 3 Co_3O_5 + 3 HO, nach dem Trocknen bei 130° als KO, 3 Co_3O_5 + 2 HO. Gegen 200° halten sie noch so viel Wasser zurück, als nöthig ist, um mit dem Kali Kalihydrat zu bilden; sie reagiren bei dieser Temperatur getrocknet noch nicht alkalisch, wohl aber nach stärkerem Erhitzen, und geben dann das Kali an Wasser ab.

Kobaltsalze. Das wasserhaltige *Kobaltchlorür* hatte Brooke (1) als monoklinometrisch beschrieben; Rammelsberg (2) hingegen hatte reguläre Octaëder von der Zusammensetzung CoCl + 8 HO erhalten. Marignac (3) wiederum erhielt niemals das letztere Salz, sondern stets Krystalle mit der von Brooke beschriebenen Form und der Zusammensetzung CoCl + 6 HO. Die Krystalle zeigten ∞P . ∞P∞ . 0P . +P∞; ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77°40', 0P : ∞P = 109°30', 0P : ∞P∞ = 122°25', ∞P∞ : +P∞ = 131°30'. Die schön rothen Krystalle sind leicht spaltbar parallel 0P.

Bödeker (4) hat in ähnlicher Weise, wie früher (5) krystallisirte phosphors. Salze von Kalk und Manganoxydul, jetzt auch krystallisirtes *phosphors. Kobaltoxydul* dargestellt. Wird eine Lösung von Kobaltchlorür mit etwas überschüssigem phosphors. Natron gefällt, die eine Hälfte des Niederschlags durch möglichst wenig Salzsäure gelöst und die andere Hälfte zugemischt, so wird der flockige röthliche Niederschlag nach längerem Stehen zu violettrothen, kugelig gruppirten zarten Krystallblättern, welche lufttrocken 2 CoO, HO, PO_5 + 5 HO sind.

An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels.*

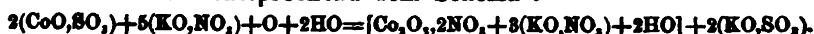
(1) Ann. of Phil. XXIII, 364. — (2) Krystallographische Chemie, 47. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 19. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 357; J. pr. Chem. LXVI, 126. — (5) Jahresber. f. 1849, 229.

Kobaltoxyduls $CoO, SO_3 + 7\,HO$ beobachtete Marignac (1) die Flächen $\infty P . 0P . (\infty P \infty) . - P . - P \infty . - \frac{1}{3} P \infty . + (2P2) . - (2P2) . (P \infty) . + P \infty$; er bestimmte, nahe übereinstimmend mit Brooke's (2) früheren Messungen, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 82^\circ 22'$, $- P : - P$ daselbst $= 101^\circ 54'$, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst $= 68^\circ 0'$, $0P : \infty P = 99^\circ 36'$, $0P : + P \infty = 118^\circ 9'$, $0P : - P \infty = 136^\circ 38'$, $0P : (P \infty) = 124^\circ 0'$. — Bei 40 bis 50° bildeten sich in der Lösung des schwefels. Kobaltoxyduls Krystalle von der Zusammensetzung $CoO, SO_3 + 6\,HO$ und monoklinometrischer Form, welche mit dem analog zusammengesetzten Magnesiasalz (S. 345) und Zinkoxydsalz (S. 389) isomorph sind, und die bei dem Magnesiasalz aufgezählten Flächen zeigen; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 71^\circ 52'$, $- P : - P$ daselbst $= 90^\circ 27'$, $0P : \infty P = 95^\circ 6'$, $0P : \infty P \infty = 98^\circ 43'$, $0P : - P = 119^\circ 57'$, $0P : + P \infty = 124^\circ 18'$. — An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniaks* $CoO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6\,HO$ beobachtete Marignac (3) die Flächen $\infty P . 0P . \infty P \infty . - P . + P . + 2P \infty . (P \infty)$; er bestimmte die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 109^\circ 28'$, $+ P : + P$ daselbst $= 130^\circ 20'$, $- P : - P$ daselbst $= 141^\circ 20'$, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst $= 129^\circ 0'$, $0P : \infty P \infty = 106^\circ 56'$, $0P : \infty P = 103^\circ 45'$, $0P : + P = 135^\circ 3'$, $0P : - P = 146^\circ 10'$, $0P : + 2P \infty = 115^\circ 12'$. Kobaltsalze.

A. Stromeyer (4) machte Mittheilungen über die gelbe, bei Einwirkung von salpetrigs. Kali auf eine saure Lösung von Kobaltoxydulsalzen sich bildende Verbindung, welche von Fischer (5) entdeckt und von Saint-Èvre (6) untersucht worden war; der letztere hatte sie als $2\,(CoO, KO, N_2O_3) + HO$ betrachtet. Stromeyer ist der An-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 49. — (2) Ann. of Phil. XXII, 120. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 51. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 218; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 123; J. pr. Chem. LXVII, 182. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 401. — (6) Jahresber. f. 1851, 359; f. 1852, 401.

Kobaltsalze. sicht, diese Verbindung sei *salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali*, Co_2O_3, 2 NO_3 + 3 (KO, NO_3) + 2 HO (bei 100° getrocknet). Bezüglich der Bildung derselben bemerkt er, dafs bei dem Mischen neutraler Lösungen von Kobaltoxydulsalzen und salpetrigs. Kali nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, sondern dieser sich erst allmälig von der Oberfläche aus, und zwar unter Sauerstoffabsorption, bildet; nach seiner Ansicht entsprechend dem Schema :



$$2(CoO,SO_3)+5(KO,NO_3)+O+2HO=[Co_2O_3,2NO_3+3(KO,NO_3)+2HO]+2(KO,SO_3).$$

Bei Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure wird hingegen, wie auch Saint-Èvre beobachtete, unter Stickoxyd-Entwickelung bald alles Kobalt ausgefällt, wobei nach Stromeyer's Ansicht die freigemachte salpetrige Säure den Sauerstoff zur Bildung der Verbindung liefert und auf 2 Aeq. CoO, SO_3 6 Aeq. KO, NO_3 und 1 Aeq. Säure nöthig sind, während 1 Aeq. NO_2 entweicht. Die Verbindung löst sich in reinem Wasser etwas, in chlornatrium- und chlorammoniumhaltigem reichlicher, in solchem, welches Kalisalze enthält, und in 80procentigem Alkohol aber nicht. Aetzkali wirkt nur concentrirt und dann schwierig darauf ein; Aetznatron und Barytwasser zersetzen die Verbindung hingegen bei gelindem Erwärmen leicht, und zwar bei Abschlufs der Luft unter Ausscheidung eines braunen Hydrats, in welchem (da es sich in Essigsäure mit brauner, in Oxalsäure mit grüner Farbe löst) Stromeyer das Oxyd Co_2O_3 annimmt. Mit der Annahme, dafs die Verbindung dieses Oxyd enthalte und die oben angegebene Zusammensetzung besitze, stimmten Stromeyer's analytische Resultate nahezu überein. Bei dem Kochen der gelben Verbindung mit Wasser löst sich dieselbe in geringer Menge zu einer rothen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten Nichts abscheidet und aus welcher Alkalien Kobaltoxydulhydrat fällen; nach Stromeyer's Vermuthung ist die hier stattfindende Umwandlung des Oxyds zu Oxydul von einer Bildung von Salpetersäure begleitet. Hinsichtlich der Trennung des Kobalts von anderen Metallen, durch Aus-

fällen desselben in Form der gelben Verbindung, vgl. den Bericht über analytische Chemie. — Werden Bleilösungen mit salpetrigs. Kali und Essigsäure versetzt, so tritt gelbe Färbung, aber keine Fällung ein; bei Zusatz von Kobaltsalzen entsteht ein gelbgrüner, bei langsamerer Bildung in verdünnterer Flüssigkeit braunschwarzer krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100°) nach Stromeyer der der gelben Verbindung entspricht, wenn man sich in dieser die Hälfte des Kaligehalts durch Bleioxyd vertreten denkt. Kobaltsalze.

Nickel. Salze desselben.

Wasserhaltiges *Nickelchlorür* konnte Marignac (1) durch Verdunstenlassen oder Abkühlen der Lösung nicht in deutlichen Krystallen erhalten; es bildeten sich nur warzenförmig verfilzte kleine Krystalle. Deutliche Krystalle fanden sich in einem Glas, worin jene kleinen Krystalle feucht jahrelang aufbewahrt worden wären. Diese Krystalle ergaben die Zusammensetzung NiCl + 6 HO; sie sind isomorph mit dem S. 408 besprochenen Kobaltchlorür CoCl + 6 HO. Die monoklinometrischen Krystalle zeigen $\infty P . \infty P \infty . 0 P . + P . + 2 P \infty$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 77^\circ 52'$, $+ P : + P$ daselbst $= 93^\circ 50'$, $0 P : \infty P = 109^\circ 44'$, $0 P : \infty P \infty = 122^\circ 30'$, $\infty P \infty : + 2 P \infty = 131^\circ 32'$. Die Krystalle sind leicht spaltbar parallel 0 P.

Marignac (2) erhielt aus einer reinen neutralen Lösung von schwefels. Nickeloxydul bei 15 bis 20° rhombische Krystalle, bei 30 bis 40° quadratische Krystalle, bei 50 bis 70° monoklinometrische Krystalle. — Die rhombischen Krystalle sind bekanntlich die dem Zinkvitriol und Bittersalz isomorphe Verbindung NiO, SO_3 + 7 HO; bezüglich ihrer Krystallform bestimmte Marignac, in naher Uebereinstimmung mit den früheren Messungen von Brooke: $\infty P : \infty P = 91^\circ 4'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ (gleichfalls im brachydiagonalen Hauptschnitt) $= 54^\circ 0'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ (in demselben

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 21. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 42; theilweise Ann. Ch. Pharm. XCVII, 294.

Nickelsalze. Hauptschnitt) = 121°2′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 120°6; die beobachteten Flächen waren $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . P . \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . 2 \bar{P} \infty . 2 \bar{P} 2$, welche letztere Pyramide hemiëdrisch auftritt. — Das quadratische Salz, welchem bisher allgemein dieselbe Zusammensetzung wie dem vorhergehenden rhombischen zugeschrieben wurde, ist nach Marignac's Analysen $NiO, SO_3 + 6 HO$, und er führt an, dafs auch Mitscherlich's ältere Angaben mit diesem Resultat in Uebereinstimmung stehen; bei dem Trübewerden des rhombischen Salzes $NiO, SO_3 + 7 HO$ (welches nach Marignac nicht bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wohl aber im directen Sonnenlicht), wobei dasselbe zu einem Aggregat quadratischer Krystalle wird, findet nach Marignac nicht ein Uebergang in eine andere Modification bei unveränderter Zusammensetzung statt, sondern die Aenderung in der Krystallform ist von einem (6,4 pC. betragenden) Verlust an Wasser begleitet und auch das auf diese Weise entstehende quadratische Salz ist $NiO, SO_3 + 6 HO$. Marignac's Messungen an den quadratischen Krystallen stimmten mit den früheren von Brooke und von Mitscherlich überein. — Die monoklinometrischen, bei 50 bis 70° sich bildenden Krystalle sind grün, wie der rhombische Nickelvitriol; sie haben die Zusammensetzung $NiO, SO_3 + 6 HO$; sie werden bei gewöhnlicher Temperatur allmälig undurchsichtig und bläulich (1), ohne dafs indefs mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte, ob sie hierbei zu einem Aggregat quadratischer Krystalle werden. Diese monoklinometrischen Krystalle sind mit dem oben besprochenen Magnesiasalz (S. 345), Zinkoxydsalz (S. 389) und Kobaltoxydulsalz (S. 409) isomorph, und zeigen die bei dem ersten angeführten Flächen; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 72°44′$, $- P : - P$

(1) Beständigere und auch deutlichere Krystalle dieses Salzes bilden sich in einer Auflösung, welche neben schwefels. Nickeloxydul auch Nickelchlorür und freie Salzsäure enthält.

$= 90^{0}58'$, $+ 2 P : + 2 P = 74^{0}4'$, $+ \frac{1}{2} P : + \frac{1}{2} P =$ Nickelsalze.
$105^{0}42'$; $0 P : \infty P = 94^{0}54'$, $0 P : - P = 119^{0}49'$, $0 P : \infty P \infty = 98^{0}17'$.

An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels. Nickeloxydul-Ammoniaks* $NiO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$ beobachtete Marignac (1), die bei dem isomorphen Kobaltsalz (S. 409) angegebenen Flächen, und die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 109^{0}20'$, $+ P : + P$ daselbst $= 129^{0}30'$, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst $= 129^{0}40'$, $0 P : \infty P = 103^{0}$, $0 P : + 2 P \infty = 64^{0}$.

Kupfer. Kupferchlorür. A. Vogel d. j. (2) hat Mittheilungen über das Kupferchlorür gemacht. Zur Darstellung gröſserer Mengen desselben empfiehlt er, ein Gemenge von 4 Aeq. Kupferoxyd und 1 Aeq. Kohlenpulver in einem Tiegel bei abgehaltenem Luftzutritt scharf roth zu glühen und das so gebildete Kupferoxydul mit Salzsäure zu behandeln. Er untersuchte die Zersetzung, welche das Kupferchlorür durch (lufthaltiges) Wasser erleidet. Wird das einwirkende Wasser oft erneuert, so bleibt nur Kupferoxydul und Kupferchlorid geht in Lösung ($2 Cu_2Cl + O = Cu_2O + 2 CuCl$); bleibt kupferchloridhaltiges Wasser längere Zeit mit Kupferoxydul, unter Zutritt von Luft, in Berührung, so bildet sich $CuCl + 3 CuO + 4 HO$, und dasselbe basische Salz entsteht, neben Kupferchlorid, wenn Kupferchlorür mit wenig Wasser übergossen der Luft ausgesetzt wird. Nach dem Trocknen bei 100° enthält dieses basische Salz noch 3 Aeq. Wasser.

Kupferchlorid. Für das krystallisirte Kupferchlorid fand Vogel die Zusammensetzung $CuCl + 2 HO$ bestätigt; das Wasser entweicht bei 101° vollständig.

Das Kupferchlorid $CuCl + 2 HO$ krystallisirt nach Marignac (3) rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0 P$, wozu selten noch $\bar{P} \infty$ und $3 \bar{P} \infty$ treten;

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 51. — (2) Aus d. Anzeigen d. k. bayer. Academie d. Wissensch. in Dingl. pol. J. CXXXVI, 237. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 23.

Kupferchlorid. $\infty P : \infty P = 94^{0} 54'$, $0P : \bar{P}\infty = 153^{0} 15'$. Häufig sind knieförmige Zwillinge; Zusammensetzungsfläche ist eine (nicht als vorkommend beobachtete) Fläche $2\check{P}\infty$. Die bläulich-grünen Krystalle sind leicht spaltbar parallel $0P$ und parallel ∞P. Marignac glaubt, zwischen der Krystallform dieses Salzes und der des analog zusammengesetzten Chlorbaryums (S. 342) Beziehungen nachweisen zu können.

J. H. Gladstone (1) untersuchte die Farbe der Lösungen des Kupferchlorids, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob man bei der Lösung wasserfreier Chlormetalle in Wasser die Bildung von Metalloxyd und Salzsäure anzunehmen habe; Gladstone glaubt, dafs seine Beobachtungen über die Lösungen des Kupferchlorids zu dieser Annahme nicht hinführen. Das wasserfreie Kupferchlorid ist amorph und gelblichbraun; das Hydrat CuCl + 2HO bildet sich als amorphe bläulichgrüne Masse bei dem Aussetzen des wasserfreien Chlorids an die Luft; das ebenso zusammengesetzte, aus concentrirter Lösung in bläulichgrünen Krystallen anschiefsende Hydrat ist weit zerfliefslicher, als das amorphe. 1 Th. des krystallisirten Chlorids giebt mit 1 Th. Wasser eine dunkelgrüne, mit 2 bis 3 Th. Wasser eine bläulichgrüne, mit 4 bis 5 Th. Wasser eine blaue Lösung; aus der bis zur blauen Färbung verdünnten Lösung scheidet sich oft ein weifses, nach dem Trocknen blafsgrünes basisches Salz aus, welches CuCl + 2CuO + HO zu sein scheint und auch aus seiner Lösung in (nicht überschüssiger) concentrirter Salzsäure sich bei starker Verdünnung wieder ausscheidet. Das wasserfreie Kupferchlorid bildet mit wasserfreiem Alkohol eine gelblichgrüne Lösung, die auch bei starker Verdünnung mit Alkohol nicht bläulich erscheint; bei Zusatz von viel Wasser zur alkoholischen Lösung färbt sich letztere blau, und es scheidet sich etwas von dem erwähnten basischen Salz ab. Aether verhält sich in ähnlicher Weise. Eine grüne Lösung von Kupferchlorid

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 376.

wird durch Salzsäure gelblichgrün, dann auf Zusatz von viel Wasser blau; diese blaue Flüssigkeit wird auf Zusatz von Salzsäure wieder grün bis gelblichgrün. Aehnlich wie Salzsäure bedingen auch andere Chlorverbindungen, wie Chlornatrium und Chlorammonium, die gelbliche Färbung einer Lösung von Kupferchlorid; einige andere, wie z. B. Chlorcalcium, thun diefs hingegen nicht. Eine blafsblaue Lösung von Kupferchlorid wird bei dem Kochen grün, beim Erkalten wieder blau; eine grüne Lösung wird in einer Kältemischung blau. Gladstone betrachtet es als das Einfachste, die Existenz eines grünen und eines blauen Hydrats von Kupferchlorid anzunehmen. Kupferchlorid.

Für die quadratisch-krystallisirenden Doppelsalze von Kupferchlorid und Chlorkalium oder Chlorammonium bestätigte Rammelsberg (1) die Formeln $CuCl + KCl + 2 HO$ und $CuCl + NH_4Cl + 2 HO$.

Bei dem Uebergiefsen von festem Quecksilberchlorid mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligs. Natron findet nach Wicke (2) sogleich lebhafte Einwirkung statt, und saures schwefligs. Quecksilberoxyd scheidet sich als weifses krystallinisches, aus mikroscopischen Würfeln bestehendes Pulver ab. Dieses Salz ist, über Schwefelsäure getrocknet, $HgO, 2 SO_2 + HO$. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser; die Lösung scheidet bei dem Erwärmen metallisches Quecksilber aus, sie wird in der Kälte nur durch Kali unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes, durch Ammoniak erst bei dem Erwärmen unter Bildung eines weifsen Niederschlags, durch kohlens. Alkalien nicht gefällt. Trocken erhitzt schwärzt sich das Salz schon unter 100° und hinterläfst es metallisches Quecksilber. — Andere Chlormetalle werden durch saures schwefligs. Natron nicht in ähnlicher Weise wie das Quecksilberchlorid zersetzt. Quecksilber. Verbindungen desselben.

Die Krystalle des basisch-salpeters. Quecksilberoxyds,

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 176; Pharm. Centr. 1855, 708.

Quecksilberverbindungen.

$2HgO, NO_5 + 2HO$, sind nach Marignac's (1) Bestimmung rhombisch, und zeigen die Flächen $\infty \breve{P} \infty$ (durch deren Vorherrschen die Krystalle als dünne Tafeln erscheinen). $\infty \bar{P} \infty . \infty P . \infty \breve{P} 2 . 0P . \breve{P} \infty . \frac{1}{4} \breve{P} \infty . 2 \breve{P} 2 . 2 \bar{P} 2$; es ist $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 110^{\circ}12'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ daselbst $= 71^{\circ}16'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty \breve{P} 2 = 144^{\circ}22'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 124^{\circ}54'$, $0 P : \breve{P} \infty = 152^{\circ}35'$, $0 P : \frac{1}{4} \breve{P} \infty = 165^{\circ}28'$. Die Krystalle zeigen ausgezeichnete Spaltbarbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$, ziemlich deutliche parallel $\infty \bar{P} \infty$, und undeutliche parallel $\infty \breve{P} 2$.

Die in der Technik mehrfach beobachtete Einwirkung des Zinnobers auf Kupfer und Messing, wobei sich Schwefelkupfer bildet und die Farbe des Zinnobers verschlechtert wird, beruht nach Karmarsch (2) nur auf Verunreinigungen des käuflichen Zinnobers, welche durch Kochen desselben mit wässerigem kohlens. Kali ausgezogen werden können.

H. Rose (3) hatte früher nachgewiesen, daſs der bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilberchloridlösung zuerst entstehende weiſse Niederschlag, wie auch das bei dem Kochen von feuchtem schwarzem Schwefelquecksilber mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung sich bildende weiſse Pulver, schwefelbasisches Quecksilberchlorid HgCl, 2 HgS ist. Dieselbe Verbindung kann nach R. Schneider (4) auch auf trockenem Wege, und zwar im krystallinischen Zustande erhalten werden, indem man Schwefelquecksilber (schwarzes oder rothes) mit überschüssigem Quecksilberchlorid (der 8- bis 10fachen Menge) in zugeschmolzenen Glasröhren zusammenschmilzt, wo sich eine gelblichbraune Flüssigkeit bildet, welche bei dem Erkalten

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 57. — (2) Aus d. Mittheil. d. hannover'schen Gewerbevereins, 1854, Heft 6 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 153; Pharm. Centr. 1855, 300. — (3) Pogg. Ann. XIII, 59; Berzelius' Jahresber. IX, 176. — (4) Pogg. Ann. XCV, 167; J. pr. Chem. LXV, 248; Pharm. Centr. 1855, 375.

zu einer perlgrauen emailartigen Masse erstarrt; bei dem Behandeln der letzteren mit kochendem Wasser wird das überschüssige Quecksilberchlorid gelöst und die Verbindung HgCl, 2 HgS bleibt als schmutzig-weifses, deutlich krystallinisches Pulver zurück, im Uebrigen mit den für die auf nassem Weg dargestellte Verbindung nachgewiesenen Eigenschaften. Quecksilberverbindungen.

Zinkeisen (1) und Muck (2) erhielten nach dem von Wöhler (3) empfohlenen Verfahren, Calomel auf nassem Wege durch Einwirkung schwefliger Säure auf Sublimat darzustellen, nur etwa eine der Hälfte des angewendeten Sublimats entsprechende Menge Calomel; beide liefsen die Einwirkung über 75° vor sich gehen (unter dieser Temperatur hört nach Zinkeisen jede Reaction auf), wendeten aber concentrirte Sublimatlösungen an. Nach F. Sartorius (4) wird jedoch der Sublimat, wenn in gehörig viel Wasser gelöst, fast vollständig zu Calomel; 100 Th. Sublimat, dessen Lösung in der 8000fachen Menge Wasser mit schwefliger Säure gesättigt und längere Zeit auf 70 bis 80° erhitzt wurde, gaben 84,6 Th. Calomel, während sich als die theoretisch zu erhaltende Menge 86,9 Th. berechnen. Sartorius macht darauf aufmerksam, dafs, da die Einwirkung nur allmälig stattfindet, der Calomel nicht zu früh abfiltrirt werden darf, oder das noch schweflige Säure enthaltende Filtrat der Sicherheit wegen nochmals zu erhitzen ist.

Selmi (5) hat Versuche über das Verhalten des Jodquecksilbers gegen verschiedene Lösungsmittel veröffentlicht. Bekanntlich scheidet sich das Jodquecksilber aus seinen Lösungen bei plötzlicher Fällung, z. B. bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung, gewöhnlich zuerst in der

(1) Zeitschr. Pharm. 1855, 8. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 373. — (3) Jahresber. f. 1854, 365. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 335; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 420; J. pr. Chem. LXVII, 499; Cimento II, 400. — (5) Cimento I, 188.

Quecksilberverbindungen.

gelben Modification ab, und diese geht alsdann in die rothe über, so dafs Selmi schon früher annahm, in Lösungen sei das Jodquecksilber stets in der gelben Modification enthalten. Selmi suchte jetzt, ob nicht eine Flüssigkeit das Jodquecksilber in der rothen Modification lösen könne (1), und liefs zu dem Ende sehr verschiedene Flüssigkeiten in der Hitze auf Jodquecksilber einwirken und dieses aus der Lösung krystallisiren. Er fand, dafs die bei niedrigeren Temperaturen schmelzenden (z. B. Phosphor) oder siedenden Körper das in der Hitze gelöste Jodquecksilber in rothen Krystallen oder als Gemenge von rothen und gelben abscheiden (nur die heifs gesättigte Lösung des Schwefelkohlenstoffs schied bei dem Erkalten rein gelbe Krystalle ab), die bei höherer Temperatur schmelzenden (z. B. Schwefel) und siedenden Körper nach der Sättigung mit Jodquecksilber in der Hitze es aber sich in gelben Krystallen abscheiden lassen. Doch glaubt er auch für die ersteren nicht annehmen zu dürfen, dafs das Jodquecksilber als rothe Modification darin gelöst sei.

Silber.

R. Böttger (2) empfiehlt als das beste Reductionsmittel für Chlorsilber, wie überhaupt für in Wasser lösliche oder unlösliche Silbersalze, den Stärkezucker unter Mitwirkung von kohlens. Natron oder Aetzkali oder Aetznatron. Das Chlorsilber wird nach dem Zusatz einer Lösung von kohlens. Natron (aus 1 Th. krystallisirtem Salz auf 3 Th. Wasser) und eines dem seinigen gleichen Gewichts Stärkezuckers bei dem Sieden innerhalb weniger Minuten vollständig reducirt.

Chenot beschrieb (3) eine furchtbare Explosion, welche bei der Einwirkung eines Drucks von 300 Atmosphären auf 3 Grm. schwammförmiges Silicium stattgefunden habe; später (4) hat er angegeben, die schwammförmige Substanz sei nicht Silicium, sondern fein zertheiltes Silber gewesen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 365. — (2) Dingl. pol. J. CXXXVI, 158. — (3) Compt. rend. XL, 969; Pogg. Ann. XCV, 335; J. pr. Chem. LXV, 374. — (4) Compt. rend. XL, 1230.

An den quadratischen Krystallen des *chlors. Silberoxyds* AgO, ClO_5 beobachtete Marignac (1) die Flächen $\infty P . \infty P \infty . P . 0P . 2P2$; es ist P : P in den Endkanten = 122°20′, in den Seitenkanten = 86°0′, 0 P : P = 137°0′. Die von Wächter (2) beobachtete Pyramide mit dem Endkantenwinkel 93°51′ und dem Seitenkantenwinkel 149°59′ ist hiernach = 4 P. Silbersalze.

Preufs (3) hatte schon früher angegeben, dafs *salpeters. Silberoxyd mit Jodsilber* eine krystallisirbare Verbindung bildet. Schnauss (4) fand, dafs Jodsilber sich in concentrirter Lösung von salpeters. Silberoxyd in erheblicher Menge löst; 100 Th. einer bei 11° gesättigten (5) Lösung von salpeters. Silberoxyd lösen in der Kälte 2,3, bei dem Sieden 12,2 Th. Jodsilber. Letztere Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser Jodsilber aus; bei dem Abkühlen derselben bilden sich wasserhelle nadelförmige Krystalle AgO, NO_5 + AgJ, welche sich am Tageslicht sehr rasch schwärzen, durch wasserfreien Alkohol nicht zersetzt noch gelöst, durch Wasser aber rasch zersetzt werden. (Mit Chlor- und Bromsilber liefsen sich entsprechende Verbindungen nicht erhalten). — Weltzien (6) beobachtete gleichfalls die Löslichkeit des Jodsilbers in heifser concentrirter Lösung von salpeters. Silberoxyd, das Abscheiden nadelförmiger perlmutterglänzender Krystalle aus der erkaltenden Lösung, und die Ausscheidung von Jodsilber aus der Lösung und den Krystallen bei Zusatz von Wasser; die Zusammensetzung der aus der (mit Jodsilber gesättigten?) Lösung bei dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle ergab sich = 2(AgO, NO_5) + AgJ.

Nach T. H. Henry (7) erhält man durch Lösen von Gold.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 60. — (2) J. pr. Chem. XXX, 330. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXIX, 329. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 260; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 514. — (5) 1 Th. salpeters. Silberoxyd braucht nach Schnauss bei 11° 0,7832 Th. Wasser zur Lösung. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCV, 127. — (7) Phil. Mag. [4] IX, 458; Dingl. pol. J. CXXXVI, 455; J. pr. Chem. LXVI, 381.

Gold. 1 Th. Gold in 1000 Th. Quecksilber, Pressen durch Gemsleder und Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in mäfsiger Wärme eine in vierseitigen glänzenden Prismen rückständig bleibende Verbindung von der Zusammensetzung Au_4Hg, welche selbst durch kochende Salpetersäure nicht zersetzt wird, an der Luft glänzend bleibt, und bei dem Erhitzen bis zum Verflüchtigen des Quecksilbers nicht schmilzt.

Die Krystalle des Doppelsalzes von Goldchlorid und Chlornatrium $AuCl_3, NaCl + 4HO$ sind nach Marignac (1) rhombisch. Die vorzugsweise in der Richtung der Hauptaxe ausgebildeten Krystalle zeigen $\infty P . \infty \check{P} \infty$, und an den Enden $P . 2 \check{P} \infty$. Es ist $\infty P : \infty P = 110^{\circ}0'$, $\infty P : P = 133^{\circ}36'$, $\infty \check{P} \infty : P = 113^{\circ}18'$, $\infty \check{P} \infty : 2 \check{P} \infty = 137^{\circ}32'$.

Platin. J. W. Mallet (2) beobachtete, dafs Platinkügelchen, durch Abschmelzen von dünnem Platindraht vor dem Knallgasgebläse erhalten, nach der Einwirkung von Königswasser krystallinische Structur zeigten; an einigen waren die Flächen eines Tetrakishexaëders, an anderen die des Würfels und Octaëders sichtbar.

Clementi (3) hat Untersuchungen über die Jodverbindungen des Platins veröffentlicht. Er bezweifelt, dafs das Einfach-Jodplatin im isolirten Zustande darstellbar sei; wohl aber existire es in Doppelsalzen. Das aus einer Jodkalium und Platinchlorid enthaltenden Lösung bei dem Erwärmen sich abscheidende schwarze Pulver sei nicht PtJ_2, sondern Pt_2J_3 (4), und bilde bei der Lösung in wässerigem Jodkalium zwei Doppelsalze PtJ_2, KJ und PtJ, KJ. Zweifach-Jodplatin erhalte man durch Erhitzen von fein zertheiltem Platin und Jod in einem verschlossenen Röhrchen, bei einer Temperatur wo Einwirkung vor sich gehe und PtJ_2 doch noch nicht zersetzt werde, oder durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Platinoxyd. Andere

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 25. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 340; Chem. Centr. 1856, 47. — (3) Cimento II, 192. — (4) Vgl. Kane in L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 738.

von Clementi erhaltene Resultate stehen mit dem schon länger Bekannten in Uebereinstimmung, ohne indessen ihm Neues hinzuzufügen. Platin.

Das Doppelsalz von Platinchlorid und Chlornatrium, $PtCl_2$, NaCl + 6 HO, krystallisirt nach Marignac (1) triklinometrisch; hinsichtlich der Einzelnheiten der Krystallform, welche ohne Figur nicht wohl zu verdeutlichen ist, müssen wir auf das Original verweisen.

Das grüne Magnus'sche Salz $PtClNH_3$ wird bei Einwirkung von Salpetersäure entweder zu einem salpeters. Salz der s. g. Gros'schen, oder zu einem salpeters. Salz der s. g. Raewsky'schen Reihe von Salzen; Raewsky hatte, ob die eine oder die andere Verbindung sich bilde, als auf der Quantität der einwirkenden Salpetersäure beruhend betrachtet (2). Peyrone (3) erhielt, wenn er bei 100° auf das Magnus'sche Salz sehr verschiedene Mengen Salpetersäure einwirken liefs (auf 13,3 Grm. des Salzes 15 oder 5 oder 1,5 CC. rauchender Salpetersäure; in den beiden letzteren Fällen wurde nach beendigter Einwirkung die an 15 CC. noch fehlende Menge Säure zugesetzt), stets dasselbe Product, das Gros'sche Salz PtN_2H_6ClO, NO_5; er glaubt deshalb, dafs die Bildung von Gros'schem oder von Raewsky'schem Salz nicht von dem Mengenverhältnifs der Säure, sondern von der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, abhängig sei. In der Flüssigkeit, aus welcher das Gros'sche salpeters. Salz auskrystallisirt war, fand er noch verschiedene andere Producte, deren genauere Untersuchung nicht gelang; er glaubt nicht, dafs der Vorgang bei der Bildung des Gros'schen Salzes aus der Magnus'schen Verbindung ein so einfacher sei, als bisher angenommen wurde. — Die dem Magnus'schen Salz isomere gelbe Verbindung giebt nach Einwirkung rauchender Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Lösen des

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 27. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 455. — (3) Cimento II, 387.

Platin. Rückstandes in siedendem Wasser gelbe Prismen (die Reinigung derselben durch Umkrystallisiren wird beschleunigt, wenn man dem Wasser ⅛ seines Gewichts an Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt) von der Zusammensetzung $Pt_2N_3H_6Cl_3O_5$. Diese Verbindung ist schwerlöslich in Wasser (100 Theile bei 18° gesättigter Lösung enthalten 1,18, 100 Theile siedend gesättigter Lösung 6 Theile der Verbindung), unlöslich in wasserfreiem Weingeist und in Aether. Die Krystalle werden bei 130° ohne Gewichtsverlust undurchsichtig, bei 200° unter Umherschleudern zersetzt. Die neue Verbindung wird nicht zersetzt bei dem Sieden mit concentrirter Salpetersäure, Salzsäure oder wässeriger Oxalsäure, durch concentrirte Schwefelsäure (unter Entwickelung von salzs. Dämpfen) erst bei starkem Erhitzen. Wässeriges Aetzkali wirkt in der Kälte nicht darauf ein, bewirkt aber bei dem Erhitzen Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung einer gelben Substanz. Durch Ammoniak wird die Verbindung schon in der Kälte, rascher bei dem Erhitzen, zu einer in Wasser leichtlöslichen Substanz umgewandelt. Salpeters. Silberoxyd fällt aus der Lösung der Verbindung das Chlor nur theilweise; oxals. Ammoniak, schwefels. Natron und andere Salze wirken auf ihre Lösung nicht ein.

S. g. Platinmetalle. Fremy (1) hat seine, nach einem früheren Auszug schon im vorigen Jahresbericht (2) besprochenen Untersuchungen über die das Platin begleitenden Metalle und ihre Darstellung aus den Platinrückständen ausführlicher mitgetheilt. Was Fremy hier weiter angiebt, betrifft meistens schon länger bekannte Thatsachen; wir fügen unserem früheren Bericht nur noch hinzu, daſs das krystallinisch abgeschiedene Rutheniumoxyd nach Senarmont's Untersuchung die Form des quadratischen Zinnoxyds zeigt, und daſs das Rhodiumoxyd krystallinisch, doch nicht in bestimmbaren Formen, erhalten werden kann,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 385. — (2) Jahresber. f. 1854, 367.

indem man Chlorrhodium-Chlornatrium in einem Strom von Sauerstoff glüht, wo Rhodiumoxyd, durch die Dämpfe von Chlornatrium verflüchtigt, sich in glänzenden Krystallen abscheide. 8. g. Platinmetalle.

Claus (1) hat in einer kleinen Schrift Beiträge zur Chemie der Platinmetalle geliefert, worin er aufser der Bearbeitung der Platinrückstände zur Gewinnung der Platinmetalle, der Prüfung der letzteren auf ihre Reinheit und ihren Reactionen in reinen oder gemengten Lösungen, auch die quantitative Analyse der Platinerze, so wie die chemischen Verhältnisse des Rhodiums verglichen mit denen des Iridiums bespricht. Wir entnehmen dieser für die erwähnte merkwürdige Metallgruppe wichtigen Schrift die nachstehenden Angaben des Verfassers; die von ihm befolgte Methode der quantitativen Analyse der Platinerze, so wie die von demselben dargestellten neuen Doppelcyanüre werden in den betreffenden Abschnitten dieses Berichts besprochen.

Von den Platinrückständen, welche in Petersburg durch die massenhafte Bearbeitung der Platinerze gewonnen werden, unterscheidet Claus zwei Arten: die *gewöhnlichen*, welche als unlöslicher Rest der Platinerze beim Auflösen in Königswasser zurückbleiben, und die *selteneren*, an Rhodium reicheren Rückstände, welche durch Fällung der Mutterlauge der Platinerzlösungen durch Eisen gewonnen werden.

Für die Bearbeitung der *gewöhnlichen* Rückstände in kleinerem Mafsstabe hält Claus die Wöhler'sche Methode durch Aufschliefsen mit Chlor für die zweckmäfsigste, weil nach derselben die Metalle ziemlich rein, ohne Beimengung der Silicate und des Chromeisens erhalten werden; für Bearbeitung gröfserer Mengen empfiehlt Claus folgendes Verfahren. Die Rückstände werden, zur Beseitigung von Gyps, Silicaten und des Chromeisens, geschlämmt, das schwerere Osmiumiridium unter Befeuchten mit Wasser im Porcellanmörser sorgfältig zerrieben und

(1) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

8. g. Platinmetalle. nochmals geschlämmt, wodurch man fast reines Osmiumiridium (8 Th. aus 28 Th. Rückstände) erhält. Dasselbe wird nun mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. Aetzkali in einem grofsen Tiegel von Silber oder von Schmiedeeisen in der Rothglühhitze geschmolzen und sodann die auf ein Eisenblech ausgegossene und gepulverte Masse in einer mit einem Glasstöpsel verschliefsbaren Flasche mit kaltem destillirtem Wasser bis zum Rande übergossen und an einem dunklen Orte der Ruhe überlassen. Nach 12 Stunden zieht man die klare orangefarbene Lösung (a) von osmium- und rutheniums. Kali mittelst eines Glashebers ab, schlämmt den aufgeschlossenen Antheil des Bodensatzes (b) vom unangegriffenen Osmiumiridium ab und unterwirft letzteres einer nochmaligen Schmelzung. Es ist dann fast vollkommen aufgeschlossen. Aus der Lösung fällt man nun das Rutheniumoxyd durch wenig Salpetersäure und befreit den Niederschlag vom Osmium durch Destillation mit Königswasser; ebenso liefert die Flüssigkeit durch Destillation mit Salpetersäure alle Osmiumsäure, welche sie enthält. Aus der mit Salzsäure verdampften rückständigen Flüssigkeit krystallisirt zuerst Salpeter, dann dunkelrosenrothe Octaëder des Rutheniumsalzes $RuCl_2 + KCl$. Der im Wasser unlösliche schwarze pulverige Bodensatz (b), welcher alle Platinmetalle als Oxyde enthält, wird mit Königswasser destillirt, wobei Osmiumsäure übergeht, während sich fast alles, bis auf wenig unreines Rhodiumoxyd, auflöst. — Die Lösung wird verdampft, mit concentrirter Salmiaklösung vermischt und der nach einigen Tagen abfiltrirte Niederschlag mit verdünnter Salmiaklösung gewaschen, bis die alles Kupfer, Eisen und Chrom enthaltende Flüssigkeit farblos abläuft. Der die Doppelsalze der Platinmetalle enthaltende Niederschlag wird nun wiederholt mit wenig Wasser behandelt, wodurch alles Rutheniumsalz (neben wenig Iridium) gelöst wird. Die Lösung wird unter Zusatz von etwas Ammoniak erhitzt und der schwarze, flockige Niederschlag zur Darstellung reiner Rutheniumsalze verwendet

Aus der verdampften (wenig Ruthenium neben mehr Iridium enthaltenden) Flüssigkeit wie auch aus dem ungelösten Doppelsalz gewinnt man Iridium und Platin in der unten angegebenen Weise. Palladium ist nur in so geringer Menge vorhanden, dafs seine Gewinnung nicht der Mühe lohnt. S. g. Platinmetalle.

Die *selteneren* Rückstände enthalten neben Thonerde, Kieselerde, Gyps und Eisen (welche fast $\frac{3}{4}$ des Gewichts betragen) Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Blei, Phosphorsäure und Titansäure in einem durch die Reihenfolge angedeuteten Mengenverhältnifs. Osmium ist gar nicht darin vorhanden. Die Beimengung von Kieselerde u. s. w. stammt theils aus dem zur Fällung verwendeten Eisen, theils von den Silicaten, welche beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser zersetzt wurden. Diese Rückstände werden zuerst mit verdünntem Königswasser digerirt, wodurch Gyps, Thonerde, das meiste Eisen und Kupfer, sowie etwas Palladium (das durch Eisen ausgefällt wird) gelöst werden; sodann kocht man sie in einem eisernen Kessel mit concentrirter Kalilauge (auf 2 Pfd. Rückstand 1 Pfd. Kali und 10 Pfd. Wasser) und behandelt das Ungelöste nochmals mit verdünnten Säuren. Der so von etwa der Hälfte der die Aufschliefsung hindernden Beimengungen befreite Rückstand wird im getrockneten Zustande, mit dem gleichen Gewicht Chlornatrium gemischt, eine Stunde lang in einem Strom von Chlorgas schwach geglüht. Je nach der angewendeten Hitze liefert dann die Masse bei Behandlung mit Wasser eine tief braunrothe Lösung, welche neben Rhodiumsesquichlorür Iridiumchlorid, oder eine mehr rosenrothe Flüssigkeit, welche auch das Iridium als Sesquichlorür enthält. Die Flüssigkeit wird verdampft und die Mutterlauge, aus der das meiste Chlornatrium herauskrystallisirt ist, mit Salpetersäure erhitzt (wodurch die rothe Lösung braun wird) und mit einer concentrirten Lösung von Salmiak (auf 2 Pfd. Rückstand 1 Pfd. Salmiak) versetzt. Das Iridium wird als $IrCl_2$, NH_4Cl ausgefällt, während das Rhodiumsalz gelöst bleibt. Das Filtrat

S. g. Platinmetalle. liefert, nach Abscheidung von allem Iridiumsalz, beim Verdunsten an einem warmen Orte grofse rhombische Säulen des Rhodiumsalzes Rh_2Cl_3, 3 NH_4Cl, 3 HO. Die Mutterlauge enthält neben Eisen und Kupfer auch Palladium, welche letzteren Metalle mit Schwefelwasserstoff oder Eisen ausgefällt und dann getrennt werden. — Das Rhodiumsalz krystallisirt man aus verdünnter Salmiaklösung um. Es liefert beim Glühen silberweifses Rhodium. — Das neben Platin auch etwas Rhodium und Spuren von Palladium und Blei enthaltende Iridiumsalz wird mit 17 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und dann mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, bis alles Salz zu einer grünlichen, von ausgeschiedenem Schwefel getrübten Flüssigkeit sich gelöst hat. Alles Blei und etwas Platin wird als Schwefelmetall entfernt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von concentrirter Salmiaklösung, Verdampfen und Stehenlassen alles Platin als Doppelsalz heraus, während Iridium und Rhodium als Sesquichloride gelöst bleiben. Erwärmt man nun mit Salpetersäure, so schlägt sich schwarzes krystallinisches Iridiumchloridsalz nieder, welches mit verdünnter Salmiaklösung gewaschen wird. Durch nochmaliges Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Krystallisiren aus einer Salmiaklösung erhält man es vollkommen rein, als dunkelolivengrünes Ir_2Cl_3, 3 NH_4Cl + 3 HO, welches mit dem kirschrothen Rhodiumsalz isomorph ist. 2 Pfd. Rückstand lieferten so 5 Unzen Rhodiumsalz, 2¾ Unzen Iridiumsalz und 1¼ Unze Platin. — Der durch Chlor nicht aufgeschlossene Antheil wird am besten, wie oben angegeben, zur Gewinnung von Platin, Iridium und Ruthenium zweimal mit Salpeter und Kali geschmolzen. Was hierbei nicht aufgeschlossen wird ist sehr reich an Rhodium und läfst sich auf dieses Metall nun leicht durch Behandlung mit Chlor verarbeiten.

Von den von Claus angeführten Reactionen der *reinen* Platinmetalle (in ihren löslichen Chlorverbindungen angewendet) können wir hier nur diejenigen hervorheben, welche von ihm selbst als characteristische bezeichnet sind.

— Das *Platin* ist characterisirt durch die hellgelbe Farbe der schwerlöslichen Doppelsalze mit Chlorkalium und Salmiak, durch die dunkelpurpurrothe Färbung mit Jodkalium, unter Fällung von schwarzem Platinjodid beim Erhitzen, und durch sein Verhalten zu Ammoniak, welches im Ueberschufs zugefügt eine gelbe und beim Erhitzen farblose Lösung bildet, in welcher Säuren weifse Niederschläge erzeugen. — Das *Palladium* ist ausgezeichnet durch den gelblichweifsen, schleimigen, in Säuren und in Ammoniak löslichen Niederschlag mit Cyanquecksilber, durch den schwarzen Niederschlag mit Jodkalium und durch sein Verhalten zu Ammoniak, welches in geringer Menge zugefügt einen fleischrothen Niederschlag erzeugt, der sich im Ueberschufs zu einer farblosen Flüssigkeit löst, aus welcher Salzsäure gelbes Palladiumchlorürammoniak fällt. — Das in concentrirter Lösung tief braunrothe, in verdünnter gelbe *Iridium*chlorid wird durch Kali, unter Bildung von unterchlorigs. Kali, in olivengrünes Sesquichlorür verwandelt. Die alkalische Lösung wird beim Erhitzen fast farblos, dann violettroth, unter Fällung von blauem Oxydhydrat. Aus der mit Kali entfärbten und mit einigen Tropfen Alkohol versetzten Iridiumlösung wird das Metall erst beim Erhitzen ausgefällt. Salpeters. Silberoxyd bildet einen blauen, unter rascher Entfärbung in Ir_2Cl_3, 3 AgCl übergehenden Niederschlag (1); salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen hell ockergelben Niederschlag, Ir_2Cl_3, 3 Hg_2Cl. — In einer mit überschüssigem Kali versetzten *Rhodium*lösung wird auf Zusatz von etwas Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag gebildet, der wahrscheinlich reducirtes Rhodium ist (andere Platinmetalle zeigen diese Reaction erst beim Erhitzen). Ammoniak verwandelt die rothe Farbe des Rhodiumsalzes in gelb, unter Fällung von gelbem Rhodiumoxyd; salpeters. Silberoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul und essigs. Bleioxyd geben rosenrothe Niederschläge, welche

S. g. Platinmetalle.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 458.

den eben erwähnten Iridiumverbindungen entsprechend zusammengesetzt sind. — Kalium*osmium*chlorid giebt mit salpeters. Silberoxyd einen dunkel-olivengrünen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen hell-braunröthlichen Niederschlag. Jodkalium erzeugt, ohne Fällung, eine tief purpurrothe Fällung, die sich auch beim Erhitzen nicht verändert; Gerbsäure giebt beim Erhitzen eine dunkelblaue, Ferrocyankalium zuerst eine chromgrüne, dann dunkelblaue Färbung. — In einer Auflösung von *Ruthenium*sesquichlorür erzeugt Schwefelwasserstoffgas nach einiger Zeit einen immer dunkler werdenden Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit, wenn sie nicht zu verdünnt ist, tief blau wird. Schwefelcyankalium färbt die Lösung nach und nach tief purpurroth, dann violett; essigs. Bleioxyd giebt einen purpurrothen, in's Schwärzliche ziehenden Niederschlag; die Lösung des Sesquichlorürs trübt sich beim Stehen, sogleich beim Erhitzen, unter Ausfällung von schwarzem Oxychlorür; mit Kali und Salpeter geglüht liefern die Rutheniumverbindungen schwarzgrünes, in Wasser mit orangegelber Farbe lösliches, rutheniums. Kali, in welchem Salpetersäure einen schwarzen Niederschlag bildet. — Wenn mehrere Platinmetalle in einer Lösung zugegen sind, so werden die Reactionen der einzelnen Metalle häufig so modificirt, dafs leicht Täuschungen eintreten können. So wird die Reaction des Kali's auf Iridium, die schön blaue Färbung, durch die Gegenwart anderer Metalle in nicht zu unbedeutender Menge vollkommen aufgehoben; bei durch Kali nur schwierig fällbaren Oxyden tritt ihre Fällung leichter ein, wenn andere Oxyde vorhanden sind, welche durch Kali leichter fällbar sind; ebenso wird die Reaction des salpeters. Silberoxyds auf Iridium durch andere Platinmetalle um so vollständiger aufgehoben, in je bedeutenderer Menge sie vorhanden sind; Osmium läfst sich dagegen stets durch diese Reaction erkennen; ebenso kann man das Ruthenium stets an dem purpurrothen Niederschlag durch essigs. Bleioxyd erkennen; ein Gemenge von

Ruthenium und Iridium wird durch Schwefelammonium purpurroth gefärbt. — In Betreff der Löslichkeit der Platinmetalle in Säuren erwähnt Claus, dafs das Palladium, wenn gleich schwer löslich in Salpetersäure, doch am leichtesten löslich sei in Königswasser; ihm folge das Platin. Die übrigen Metalle sind im compacten Zustande unlöslich, im frisch gefällten schwerlöslich. Geringe Beimengungen der unlöslichen Metalle in löslichen werden jedoch löslich, und umgekehrt. Aus platinhaltigem Iridium z. B. kann das Platin durch Säuren auf keine Weise entfernt werden, selbst Eisen und Kupfer werden unter solchen Verhältnissen schwerlöslich. Kali verhält sich zu allen Platinmetallen ähnlich; einige werden leichter, andere schwieriger als kalihaltige Oxyde gefällt; nur Rhodium- und Palladiumoxyd lösen sich leicht in Kali. Iridiumchlorid wird ausnahmsweise durch Kali in Sesquichlorür verwandelt. Ammoniak fällt entweder das Oxyd nur theilweise, oder gar nicht; die ammoniakalische Lösung enthält eine in höherer Temperatur Salmiak zersetzende Base, deren Salze durch Säuren ausgefällt werden können, wenn sie schwerlöslich sind. Vorzugsweise leicht bildet das Palladium solche Verbindungen, dann folgt das Platin, das Rhodium, Iridium und Osmium; das Rutheniumoxyd ist am schwierigsten in Ammoniak löslich. Nur die Palladiumlösung wird sogleich durch Schwefelwasserstoff gefällt, alle übrigen bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit und unvollständig, rascher, obwohl auch nicht vollständig, in der Siedhitze; weshalb der Schwefelwasserstoff für analytische Zwecke nicht anzuwenden ist. Nach der Fällbarkeit folgen sich die Chloride der Platinmetalle wie nachstehend: Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium. Aus Osmiumsäure wird das Metall vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt. Iridiumchlorid wird durch Schwefelwasserstoff in Sesquichlorür, Rutheniumsesquichlorür in Chlorür verwandelt, was für die Erkennung des letzteren Metalls und die Reindarstellung und Trennung des ersteren

s. g. Platinmetalle.

vom Platin wichtig ist. — Die Chloriddoppelsalze geben mit salpeters. Silberoxyd Niederschläge, in welchen das Alkalimetall der ursprünglichen Lösung durch Silber ersetzt ist und welche gewöhnlich alles Platinmetall enthalten. Bei den höheren Chloriden findet in einzelnen Fällen eine von characteristischer Farbenveränderung begleitete Reduction zu einem niedrigeren Chlorid statt. Aehnlich verhalten sich salpeters. Quecksilberoxydul und essigs. Bleioxyd. Jodkalium fällt aus allen Platinmetalllösungen (mit Ausnahme des Osmiums) beim Erhitzen schwarzes Jodmetall. Ferrocyankalium erzeugt in allen Entfärbung ohne Niederschlag; beim Erhitzen tritt oft grüne oder blaue Färbung ein. Schwefelcyankalium bewirkt dunklere (beim Ruthenium purpurrothe) Färbung, ohne Niederschlag. Gerbsäure giebt nur mit Rhodium und Osmium blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter werden alle Platinmetalle in ihre höchsten Oxyde (IrO_3, PtO_2, RhO_2, RuO_3, OsO_3 und OsO_4) übergeführt. Mit Ausnahme des Rutheniums werden alle von ameisens. Natron reducirt. Eisenvitriol scheidet nur Platin, Palladium und Osmium als Metall ab; nur Rhodium und Palladium lösen sich in schmelzendem saurem schwefels. Kali auf.

Ausführlich erörtert Claus noch die chemischen Verhältnisse des Rhodiums, verglichen mit denen des Iridiums; aus diesem Abschnitt heben wir, da Claus die früheren Angaben über Rhodium- und Iridiumverbindungen als theilweise auf nicht ganz reine Präparate gehend betrachtet, Folgendes hervor.

Bei dem Ueberleiten von Chlor über Rhodium bei schwacher Glühhitze tritt, zuerst nur oberflächlich, Bildung von Rh_2Cl_3 ein; um die ganze Menge des Rhodiums in diese Verbindung überzuführen, ist öfteres Zerreiben der Masse und wiederholtes längeres Ueberleiten von Chlorgas nothwendig; eine vorgängige Bildung der von Berzelius angenommenen Verbindung $Rh_4Cl_5 = 2\,RhCl + Rh_2Cl_3$, erkennt Claus nicht an, sofern von der ersten Einwirkung

des Chlors an dieselbe rosenrothe, ins Bräunliche spielende Färbung auftritt, welche nach vollendeter Einwirkung des Chlors die Verbindung Rh_2Cl_3 zeigt. Letztere Verbindung wird nur bei starkem Rothglühen reducirt, durch Wasserstoff in der Hitze nur langsam zersetzt, durch concentrirte Salzsäure und Königswasser bei dem Kochen nicht gelöst; durch längeres Kochen mit Kali wird sie gelblich gefärbt, und bei nachherigem Kochen mit starker Salzsäure löst sich nur wenig Sesquichlorür mit rosenrother Farbe, während der gröfste Theil dieser Verbindung mit der ursprünglichen Färbung ungelöst bleibt. — Das von Berzelius aus der vermeintlichen Verbindung Rh_4Cl_3 dargestellte Oxydoxydul, sowie die durch Glühen des pulverigen Rhodiums an der Luft erhaltenen Präparate hält Claus für Gemenge von metallischem Rhodium und Oxyden desselben. Die durch Glühen von Rhodium mit Kali und salpeters. Kali und Auswaschen der Masse mit Wasser und Säuren zu erhaltende Oxydationsstufe des Rhodiums ist nach Claus, durch wiederholtes Schmelzen mit Kali und salpeters. Kali rein erhalten, RhO_2, ein kaffeebraunes Pulver (in dem von Berzelius auf diese Art dargestellten und als Rh_2O_3 betrachteten grünlich-braunen, nach dem Entwässern schwarzen Präparat vermuthet Claus einen Gehalt an Iridium). — Aus der Lösung von $Rh_2Cl_3 + 3\,NaCl$ scheidet sich nach Zusatz von Kali allmälig ein rosenrother, noch die dem Natriumdoppelsalz entsprechende Kaliumverbindung enthaltender, Niederschlag ab, welcher nach einiger Zeit, durch Zersetzung der letzteren Verbindung, citrongelb wird; er ist (abgesehen von etwas Kali, das sich auch durch längeres Auswaschen nicht vollständig entziehen läfst) $Rh_2O_3 + 5\,HO$, löst sich leicht in allen Säuren unter Bildung gelber, nicht krystallisirbarer Salze und auch in Aetzkali. Bei dem Einleiten von Chlor in die letztere Lösung scheidet sich ein schwarzgrüner gallertartiger Niederschlag aus, welcher mehr Sauerstoff enthält als Rh_2O_3 und weniger als RhO_2, und mit Salzsäure eine grüne Lö-

s. g. Platinmetalle. sung bildet, die bei dem Erhitzen unter Chlorentwickelung Rh_2Cl_3 giebt; er konnte nicht frei von Kali erhalten werden. — Von Doppelsalzen des Chlorids Rh_2Cl_3 untersuchte Claus folgende. Die tief-kirschrothen triklinometrischen Krystalle des Natriumdoppelsalzes sind $Rh_2Cl_3 + 3\,NaCl + 24\,HO$. Bei dem freiwilligen Verdunsten der mit concentrirter Chlorammoniumlösung gemischten Lösung des vorhergehenden Salzes bilden sich eben so gefärbte schiefrhombische Säulen eines Doppelsalzes $Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$, welches gleichfalls leicht löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist ist; aus der bis zum Sieden erhitzten und etwas concentrirten Lösung dieses Salzes krystallisirt bei dem Erkalten die schon von Berzelius untersuchte Verbindung $Rh_2Cl_3 + 2\,NH_4Cl + 2\,HO$ in heller rothen, schwerer löslichen kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln. Aus der mit Chlorkalium vermischten Lösung des Natriumdoppelsalzes krystallisirt die schon länger bekannte Verbindung $Rh_2Cl_3 + 2\,KCl + 2\,HO$ in braunen, in Wasser schwer löslichen triklinometrischen Prismen; bei dem freiwilligen Verdunsten einer mit concentrirter Chlorkaliumlösung vermischten Lösung von $Rh_2O_3 + 5\,HO$ in Salzsäure krystallisirt nach einigen Wochen $Rh_2Cl_3 + 3\,KCl + 6\,HO$ in dunkelrothen, in Wasser ziemlich schwer löslichen, an der Luft verwitternden triklinometrischen Prismen. Durch Fällung eines der Salze, welche auf 1 Aeq. Rh_2Cl_3 2 oder 3 Aeq. basisches Chlormetall enthalten, mit salpeters. Silberoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul oder essigs. Bleioxyd werden hell-rosenrothe Niederschläge erhalten, welche auf 1 Aeq. Rh_2Cl_3 2 oder 3 Aeq. AgCl, Hg_2Cl oder PbCl enthalten. — Ein höheres Chlorid, als Rh_2Cl_3, liefs sich weder im freien Zustand noch in Verbindungen darstellen.

Mit den Doppelsalzen $Rh_2Cl_3 + 3\,MeCl + x\,HO$ sind nach Claus die analog zusammengesetzten Iridiumdoppelsalze isomorph, und beide bilden gemischte Krystalle. Die reinen Iridiumdoppelsalze aus dieser Reihe sind olivengrün.

Claus untersuchte die Doppelsalze $Ir_2Cl_3 + 3\,NaCl + 24\,HO$ (1), $Ir_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$ und $Ir_2Cl_3 + 3\,KCl + 6\,HO$ (die beiden letzten Salze lassen sich aus $IrCl_2 + NH_4Cl$ oder $IrCl_2 + KCl$ durch Uebergiefsen mit Wasser, Zuleiten von Schwefelwasserstoff bis die Flüssigkeit olivengrün geworden ist und Zusatz von Chlorammonium- oder Chlorkaliumlösung erhalten). Claus vermuthet auch die Existenz einer zweiten Reihe von Doppelsalzen, welche auf 1 Aeq. Ir_2Cl_3 2 Aeq. basisches Chlormetall enthalten; dieselben liefsen sich indessen nicht rein darstellen. S. g. Platinmetalle.

Die Ansichten von Claus bezüglich der s. g. Platinbasen wurden schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 369, angeführt; über die dort bereits erwähnten Basen, die sich von Metalloxyden R_2O_3 ableiten und mit 3 Aeq. Säure verbinden, hat er jetzt folgendes Speciellere mitgetheilt. — *Rhodiumbase.* Wird eine verdünnte Lösung von $Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$ mit überschüssigem Ammoniak versetzt, die citronengelbe Flüssigkeit von der geringen Menge sich ausscheidenden Rhodiumoxydhydrats abfiltrirt und abgedampft, so bleibt eine trockene hellgelbe, ins Röthliche spielende Salzmasse, aus welcher Wasser Chlorammonium auszieht; das rückständige schwerlösliche gelbe krystallinische Pulver ist die Chlorverbindung einer Base, doch noch nicht rein. Durch Lösen in siedendem wässerigem Ammoniak und Concentriren der filtrirten Flüssigkeit erhält man diese Verbindung ganz rein in Form kleiner durchsichtiger triklinometrischer Prismen von der Zusammensetzung $Rh_2Cl_3, 5\,NH_3$. Diese Verbindung reagirt neutral, ist schwer

(1) Von den durch Karmrodt und Uhrlaub (Jahresber. f. 1851, 372) als $Ir_2Cl_3 + 4\,NaCl + 27\,HO$ betrachteten Krystallen glaubt Claus, dafs sie rhodiumhaltig gewesen seien. Auch Marignac (in der S. 16 angef. Schrift, 25) erhielt das Doppelsalz $Ir_2Cl_3 + 3\,NaCl + 24\,HO$ als schwarze, im durchgelassenen Lichte rothbraune Krystalle von rhomboëdrischer Form; sie zeigten die Flächen R . — ½ R . 0 R, mit den Winkeln R : R in den Endkanten = 78°18′, 0 R : R = 106°26′, — ½ R : — ½ R in den Endkanten = 104°13′, 0 R : — ½ R = 134°50′.

s. g. Platinmetalle. löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, ohne Zersetzung löslich in ätzendem Kali und Ammoniak; durch Sauerstoffsäuren wird sie auch bei dem Erhitzen nur schwierig und unvollständig, unter Bildung der entsprechenden Sauerstoffsalze der Base, zersetzt. Bei mehrtägigem Digeriren der fein zerriebenen Chlorverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser erhält man eine hellgelbe Lösung von Rh_2O_3, $5\,NH_3$, welche in dem leeren Raum verdunstet eine gelbliche Masse hinterläfst; diese Lösung reagirt stark alkalisch und treibt bei dem Erhitzen mit Chlorammonium Ammoniak aus demselben aus. Durch Sättigen der Lösung der Base mit Sauerstoffsäuren und Concentriren wurden erhalten: Rh_2O_3, $5\,NH_3 + 3\,CO_2 + 3\,HO$ als weifse, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, stark alkalisch reagirende Salzmasse; Rh_2O_3, $5\,NH_3 + 3\,NO_5$ als neutrales gelblich-weifses, sich erst über 160° zersetzendes Salz; Rh_2O_3, $5\,NH_3 + 3\,SO_3 + 3\,HO$ in gelblich-weifsen prismatischen Krystallen, die sich erst über 180° zersetzen; auch das oxals. Salz ist krystallinisch, das phosphors. aber wurde nur als gelbliche gummiähnliche Masse erhalten. — *Iridiumbase.* Wird eine mit stark überschüssigem Ammoniak versetzte verdünnte Lösung von $Ir_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$ in einer damit gefüllten und gut verschlossenen Flasche (damit sich nicht durch Einwirkung von Sauerstoff blaues Iridiumoxydhydrat abscheide) während mehrerer Wochen an einem warmen Orte stehen gelassen, so geht die Farbe der Flüssigkeit aus dem Olivengrünen ins Rosenrothe über; dann erhitzt man die Flüssigkeit in einer flachen Schale zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks so lange, als es ohne starke Bläuung derselben möglich ist, neutralisirt mit Salzsäure und dampft zur Trockne ab. Die rückständige grünlich-gelbe Salzmasse hinterläfst nach dem Ausziehen des Chlorammoniums mittelst kalten Wassers ein hell-fleischfarbenes, fein-krystallinisches Pulver, das in mit etwas Salzsäure versetztem siedendem Wasser gelöst wird; der bei dem Erkalten sich

ausscheidende krystallinische Niederschlag ist Ir_2Cl_3, 5 NH_3, S. g. Platinmetalle.
durch eine Beimengung von Ir_2Cl_3 verunreinigt. Diese Verbindung wird bei dem Auflösen in siedender Ammoniakflüssigkeit unter Ausscheidung von blauem Iridiumoxydhydrat theilweise zersetzt, mit Silberoxyd und Wasser digerirt giebt sie eine rosenrothe alkalische Lösung der Base Ir_2O_3, 5 NH_3. Durch Sättigung dieser Lösung mit den verschiedenen Säuren wurden erhalten : Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 CO_2 + 3 HO als hell-fleischfarbenes, fein-krystallinisches, alkalisch reagirendes Pulver; Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 NO_5 in undeutlichen hell-fleischfarbenen, neutral reagirenden Prismen; Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 SO_3 als eben so gefärbtes neutrales krystallinisches Salz; alle diese Salze sind in Wasser löslich.



Organische Chemie.

Allgemeines.
Constitution und Classification der organischen Verbindungen.

A. Wurtz (1) hat, im Anschlufs an seine weiter unten zu besprechenden Untersuchungen über die Alkoholradicale, Betrachtungen über die Eintheilung der Verbindungen nach verschiedenen Typen und wie man sie sich im elastisch-flüssigen Zustand aus den näheren Bestandtheilen räumlich zusammengesetzt denken könne, mitgetheilt. Unter Erinnerung an frühere in gleicher Richtung angestellte Betrachtungen (2) heben wir, um die von Wurtz durchgeführte Anschauungsweise zu verdeutlichen, nur Folgendes hervor. Er vergleicht stets Quantitäten der verschiedenen Substanzen, welche im elastisch-flüssigen Zustand gleiche Volume (4 Volume, wenn das von 8 Gewichtsth. Sauerstoff erfüllte Volum = 1 gesetzt wird) erfüllen. Den freien Wasserstoff betrachtet er, wie diefs schon früher von anderen Chemikern geschah, $= H_2 = HH$, den freien Sauerstoff $= O_4 = O_2O_2$; bei der Bildung des Wassers H_2O_2 trete H_2, auf die Hälfte des ihm im freien Zustande zukommenden Volums verdichtet, an die Stelle von O_2 im freien Sauerstoff. Ammoniak NH_3 stehe in der Beziehung zum freien Stickstoff NN, dafs in ersterem H_3, auf $\frac{1}{3}$ des ihm im freien Zustand zukommenden Volums verdichtet, an der Stelle von N in

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 302. — (2) Jahresber. f. 1852, 431; f. 1854, 371.

dem letzteren stehe; oder in H_3H_3, welche auf ⅓ der Raumerfüllung im freien Zustand verdichtet seien, sei H_3 durch N ersetzt. Er nimmt allgemein an, dieselbe Substanz könne in verschiedenen Condensationszuständen in Verbindungen enthalten sein und Eine Atomgruppe könne mitunter mehrere andere vertreten, und betrachtet dem entsprechend die chemischen Verbindungen, im Wesentlichen an die durch Gerhardt aufgestellte Classification nach Typen sich anschliefsend. Wurtz hebt noch hervor, dafs bei dieser Betrachtungsweise, wenn man die Verbindungen von einem Typus (HH oder O_2O_2 oder NH_3 u. s. f.) als durch Substitution einzelner Atomgruppen in denselben sich ableitend denkt, jede Verbindung wesentlich *binär* constituirt erscheine. Constitution und Classification der organischen Verbindungen.

Auf Betrachtungen, welche W. Knop (1) bezüglich der Veränderlichkeit des Atomgewichts desselben Elements und der Constitution organischer Verbindungen aufzustellen begonnen hat, können wir für jetzt nur verweisen. Auch auf die Betrachtungen, welche Odling (2) über die Constitution der Kohlenwasserstoffe und organischer Verbindungen im Allgemeinen mitgetheilt hat, können wir hier nicht ausführlicher eingehen; Odling vertheidigt die Ansicht, die Annahme von näheren Bestandtheilen, s. g. Radicalen, in solchen Verbindungen sei nur in so fern zulässig, als sie einen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben und ihre Beziehungen unter einander abgiebt, nicht aber als der Ausdruck der eigentlichen Constitution der Verbindungen.

Aus einigen analytischen Versuchen mit dem ausgewaschenen und an der Luft blau gewordenen Rückstand von der Destillation der Blausäure, durch welche das Aequivalentverhältnifs von Kalium zum Eisen und Cyan (letzteres Cyanverbindungen. Blausäure.

(1) Pharm. Centr. 1855, 665. 674. — (2) Chem. Gaz. 1855, 176.

Blausäure. aus der Differenz berechnet) wie 1 : 2,30 : 3,48 gefunden wurde (was nicht genau der Formel KFe_2Cy_3 entspricht), glaubt Wittstein (1) schliefsen zu dürfen, dafs bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz — nach dem Schema $4FeCy_3K_2 + 6(SO_3, HO) = 6(KO, SO_3) + 3FeCy_3H_2 + FeCy_3K_2$ — neben Eisenblausäure schwefels. Kali entstehe, während ¼ des Blutlaugensalzes unzersetzt bleibe. Erstere zerfalle beim Erhitzen in Blausäure und Eisencyanür, welches sich mit dem unzersetzten Blutlaugensalz sofort zu dem unlöslichen Körper KCy, Fe_2Cy_2 verbinde.

Ferrocyan-Doppelsalze. Fr. Reindel (2) hat einige Doppelcyanüre dargestellt, welche dem gelben Blutlaugensalz Fe_2Cy_6, 4 K entsprechen, worin ein Theil des Kaliums durch andere Metalle vertreten ist. Sie entstehen aus rothem Blutlaugensalz, Fe_2Cy_6, 3 K oder allen diesem entsprechenden Doppelcyaniden, wenn dieselben mit einer starken Base bei Gegenwart eines reducirend wirkenden Körpers zusammengebracht werden: $Fe_2Cy_6 + 3K + RO = Fe_2Cy_6 + {}^{3K}_{R} + O$. — *Ferrocyankalium-Ammonium*, $Fe_2Cy_6, \left.{K_3 \atop Am}\right\} + 6HO$, entsteht bei mehrtägiger Berührung einer Mischung von 20 Th. gepulvertem Ferridcyankalium, 1 Th. Krümelzucker und überschüssigem Ammoniak. Beim öfteren Umschütteln der nicht völlig schliefsenden Flasche wird die anfangs dunkle Farbe der Mischung nach 8 bis 14 Tagen rein gelb. Durch Fällung des gebildeten Salzes mit Weingeist und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser erhält man hellgelbe quadratische Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen, bei 80 bis 100° schon theilweise sich zersetzen und in höherer Temperatur Blausäure und Cyanammonium entwickeln. Die Fällungen mit Metalloxydsalzen sind dieselben wie mit

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 515. — (2) J. pr. Chem. LXV, 450; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 692; Chem. Gaz. 1855, 487.

Ferrocyankalium; mit Kali oder Natron erhitzt entwickelt das Salz Ammoniak. Die Analyse wurde theils in der Art ausgeführt, dafs aus der Lösung des Salzes alles Cyan in der Siedehitze durch Chlorkupfer als Ferrocyankupfer ausgefällt und in dem (vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreiten) Filtrat Kalium und Ammonium mittelst Platinchlorid ermittelt wurden, theils wurde die Verbindung nach Bolley's Angabe durch Glühen mit schwefels. und salpeters. Ammoniak zersetzt. — *Ferrocyankalium-Natrium*, $Fe_2Cy_6, \left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\} + 7\,HO$, wird erhalten durch Behandeln von Ferridcyankalium mit Krümelzucker und Aetznatron, oder durch Erhitzen einer Auflösung des vorhergehenden Salzes mit dieser Base. Es bildet glasglänzende, nicht verwitternde, den quadratischen ziemlich nahe stehende rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser und bei 200° nur das Krystallwasser verlierend. — Noch viel leichter als durch Krümelzucker entstehen aus den Ferridcyanmetallen durch Behandeln mit schwefligs. Alkalien Ferrocyanmetalle. Ferrocyan-Doppelsalze.

A. Schafarik (1) hat die Zusammensetzung der Platincyanverbindungen, für welche Quadrat (2) die von mehreren Seiten angezweifelte Formel $Pt_5Cy_{11}M_6$ aufgestellt hatte, einer nochmaligen analytischen Prüfung unterworfen. Er erhielt, selbst bei Befolgung der von Quadrat angegebenen Methode zur Darstellung, nur Salze, deren Zusammensetzung der Formel $PtCy_2M$ entsprach. Zur Darstellung des *Kaliumplatincyanürs* empfiehlt Schafarik das von Knop angegebene Verfahren als das bequemste, weil es grofse Mengen des Salzes in kurzer Zeit zu bereiten gestatte. Es sei vor allem nothwendig, ein völlig chloridfreies Platinchlorür, so wie ein von anderen Metallen vor der Auflösung befreites metallisches Platin anzuwenden. Das Platincyanverbindungen.

(1) Wien. Acad. Ber. XVII, 57; J. pr. Chem. LXVI, 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 721; Chem. Gaz. 1855, 441. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 482; f. 1849, 301.

Platincyanverbindungen.

Platinchlorür trägt man portionenweise in eine concentrirte kalte Lösung von Cyankalium ein, wo man eine klare oder nur wenig trübe Lösung erhält, welche beim Abkühlen zu einem Brei erstarrt. Man läfst denselben auf einem Filtrum möglichst abtropfen und krystallisirt das Salz zwei bis dreimal um. Die Mutterlauge wird durch Kochen mit Vitriolöl zersetzt und das ausgeschiedene gelbe gallertartige Platincyanür, nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser, in Cyankalium gelöst, wo man sogleich bei der ersten Krystallisation ein reines Salz erhält. Für optische Versuche räth Schafarik, das Salz nach L. Gmelin's Methode durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz zu bereiten, da der Trichroïsmus der so erhaltenen Krystalle besonders rein und auffallend sei. Die Axenfarbe des Salzes ist bei etwa 2 Mm. dicken Krystallen ein blasses bräunliches Kirschroth. Aus Schafarik's Analyse ergiebt sich die Formel $KPtCy_2 + HO + 2\,HO$. — Zur Darstellung von *Natriumplatincyanür*, $NaPtCy_2 + 3\,HO$, vermischt man eine Auflösung von Baryumplatincyanür in wenig heifsem Wasser mit überschüssiger Lösung von schwefels. Natron, setzt sodann das zehnfache Volum einer Mischung von gleichviel Aether und Weingeist zu und filtrirt nach mehrstündigem Absetzen. Die klare Lösung liefert, zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure verdampft, bis auf den letzten Tropfen farblose, lebhaft glasglänzende Prismen von etwa 8 Mm. Länge und 1 Mm. Dicke. — Das *Ammoniumplatincyanür* erhält man leicht durch Fällung von Baryumplatincyanür mit einem Gemisch von caustischem und kohlens. Ammoniak; das Filtrat liefert tief citrongelbe, 50 bis 80 Mm. lange, aber immer nur dünne Prismen, die meistens strahlig divergiren, und jenen prächtigen blauen Flächenschiller, der allen gelben Salzen dieser Gruppe eigen ist, in hohem Grade zeigen. Das Salz ist etwa im gleichen Gewicht kalten Wassers und in noch weniger absoluten Alkohols löslich; beim Verdampfen sehr concentrirter, mit Ammoniak versetzter Lösungen im Wasserbade bilden sich farblose, durchsichtige Nadeln, mit dem-

selben lasurblauen, dem gelben Salze eigenen Schiller. An der Luft werden diese Krystalle sogleich gelb. Nach Knop rührt diefs daher, weil die weifsen Krystalle Wasser, nach Quadrat, weil sie Ammoniak abgeben. Schafarik zeigt, dafs die gelben Krystalle in einer trockenen Ammoniakatmosphäre unter einem Gewichtsverlust von 4 bis 5 pC. weifs werden und über Schwefelsäure auch weifs bleiben. Nach seiner Analyse ist das gelbe Salz $NH_4PtCy_2 + 2HO$, das weifse $NH_4PtCy_2 + HO$, und der Uebergang des weifsen in das gelbe Salz beruht auf einer Aufnahme von Wasser. Erst bei 150° verlieren beide Salze ihren ganzen Wassergehalt, indem sie schön milchweifs oder perlfarbig werden; über 300° zerfällt das wasserfreie Salz in Platincyanür und Cyanammonium. — Das nach Quadrat's Verfahren durch Kochen von Kupferplatincyanür mit Aetzbaryt oder durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Baryt in der Siedehitze dargestellte *Baryumplatincyanür* hat nach Schafarik die Formel $BaPtCy_2 + 2HO + 2HO$. Schon über Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Wassergehalts; bei 140 bis 150° wird es wasserfrei, rein weifs mit einem Stich in's Grünliche, oder mit schwachen indigblauen Streifen durchzogen. Dieses den geeignetsten Ausgangspunct für die Darstellung der meisten anderen Platincyanverbindungen bildende Salz erhält man am Kürzesten in folgender Weise. Eine gesättigte kalte oder nur lauwarme Lösung des Kaliumsalzes wird unter Vermeidung zu starker Erhitzung mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure (auf 100 Salz 23 Säure) und dann mit dem 10fachen Volum 80procentigen Weingeists vermischt. Zusatz von etwas Aether befördert die vollständige Fällung des schwefels. Kalis. Nach einigen Stunden wird die abgekühlte Mischung filtrirt, auf ¼ abdestillirt, mit Wasser vermischt und kochend mit kohlens. Baryt gesättigt. Das so erhaltene Salz ist vollkommen rein. — Das *Strontiumplatincyanür*, $SrPtCy_2 + 2HO + 3HO$, erhält man durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Strontian in grofsen dicken,

Platincyanverbindungen.

Platincyanverbindungen.

milch- oder perlfarbenen Tafeln, oder in gelblichen, prismatischen Krystallen, mit violettem, milchigem Schimmer in axialer Richtung; aus der (etwas Schwefelcyanstrontium enthaltenden) Mutterlauge auch in vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche in axialer Richtung rothvioletten Milchschein zeigen und in ihrer Gestalt ganz der gewöhnlichen Arragonitcombination gleichen. Die milchfarbigen oder auch durchsichtigen Krystalle dieses auf verschiedene Weise erhaltenen Salzes werden über Schwefelsäure in 24 Stunden prachtvoll purpurviolett, wie eine Lösung von übermangans. Kali, und nehmen zugleich einen goldgrünen metallischen Oberflächenschiller an; an freier Luft erhalten die Krystalle in wenigen Tagen wieder ihr früheres Ansehen. Auch eine Lösung des Salzes, in heifsen Gefäfsen umgeschwenkt, überzieht diese mit violettpurpurner goldgrün glänzender Kruste. Bei 100° wird das Salz trüb, tief orangefarben, mit lasurblauem Flächenschimmer; bei 150° weifs und wasserfrei, schon beim Anhauchen aber sogleich schwärzlich purpurfarben anlaufend. — *Calciumplatincyanür*, $CaPtCy_2 + 2HO + 3HO$, erhält man am besten durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Kalk, in gelben Krystallkrusten oder in Drusen, welche aus concentrisch gruppirten Prismen von 25 Mm. Länge bestehen und deren Trichroïsmus mit grünlichem Grundton dem des Baryumsalzes an Schönheit kaum nachsteht. Bei 100° wird das Salz blafs rosenroth ($CaPtCy_2 + 2HO$). — *Magnesiumplatincyanür* erhält man von gleicher Beschaffenheit durch Fällen von Baryumplatincyanür mit schwefels. Magnesia oder durch Eindampfen des Kaliumsalzes mit schwefels. Magnesia und Behandeln mit Alkohol, oder auch durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Magnesia in der Siedehitze, in den bekannten prachtvollen, 2 bis 4 Mm. dicken Krystallen. Aus der Lösung des scharf entwässerten Salzes in heifsem absolutem Alkohol krystallisiren beim Erkalten zarte, weifse, atlasglänzende Fasern, die bei Luftzutritt gelb werden und sich endlich zu carminrothen, goldglänzen-

den Krystallkrusten zusammenziehen. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung an der Luft erhält man dünne citrongelbe rectanguläre Tafeln mit blauem Flächenschimmer. Die Analyse gab für den Platin-, Magnesium- und Wassergehalt Zahlen, welche für das wasserhaltige Salz am nächsten mit der Formel $MgPtCy_2 + 2 HO + 5 HO$ übereinstimmen. — *Kupferplatincyanür*, $CuPtCy_2$, erhält man durch Fällung einer löslichen Platincyanürverbindung mit einem Kupferoxydsalz als voluminösen, bald blaugrünen, bald gelbgrünen Niederschlag, der sich bei Ueberschufs von Kupfersalz nach 24 Stunden klar absetzt, der aber mit reinem Wasser nur äufserst schwer auszuwaschen ist. Beim Trocknen schrumpft die Verbindung sehr stark zu gras- oder lauchgrünen Stücken zusammen, welche ein berggrünes Pulver geben. In Wasser suspendirt und mit Chlor behandelt wird sie langsam unter Bildung grüner Krystalle (von Kupferplatinchlorcyanid) zersetzt. Durch Kochen mit Schwefelsäure oder einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung. — *Quecksilberplatincyanür*. Die Auflösung von Kaliumplatincyanür giebt mit Sublimat einen weifsen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen anfangs weifsen, dann bei steigendem Zusatz gelb, grün, zuletzt schön blau werdenden Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser aber eine graue Farbe annimmt. Der weifse Niederschlag ist Quecksilberplatincyanür, der blaue enthält auch (Jahresber. f. 1847 und 1848, 484) salpeters. Quecksilberoxydul. Schafarik fand, dafs der blauen Verbindung durch Waschen mit heifsem Wasser nicht alles salpeters. Quecksilber entzogen werden könne. Beim Erhitzen wird das blaugraue Salz bei 200 bis 250° allmälig weifs, unter Verflüchtigung von etwas Quecksilber; über 300° wird es schwach braun, ohne Aenderung der Zusammensetzung; im Platintiegel geglüht entweicht Quecksilber und Cyan unter Bildung von gelbem Platincyanür, das sich erst bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Für das so erhaltene Salz findet Schafarik die Formel $HgPtCy_2$. Dafs die Kupfer- wie die Queck-

Platincyanverbindungen.

Platincyanverbindungen.

silberverbindung die angegebene Zusammensetzung haben, ergiebt sich noch daraus, dafs sie mit Schwefelwasserstoff nur Schwefelmetall und Platinblausäure, aber keine Blausäure oder Schwefelblausäure liefern, was nach den Quadrat'schen Formeln der Fall sein müfste. — Erhitzt man Ammoniumplatincyanür auf 300° im Sandbad, so werden die gelben Krystalle zuerst weifs, dann unter Entwickelung von Cyanammonium wieder gelb, dann zu schön schwefelgelben Pseudomorphosen von Platincyanür, die bei Luftzutritt verglimmen und deutliche Pseudomorphosen von Platinschwamm nach Ammoniumplatincyanür hinterlassen. Auch beim Kochen von Platinblausäure mit Salpetersäure entsteht, neben anderen Producten, Platincyanür, in welchem Schafarik, wie auch Knop, 76 bis 77 pC. Platin fand. Die Formel PtCy verlangt 79,2 pC.

Cyanverbindungen der Platinmetalle.

Claus (1) hat die Doppelcyanüre der Platinmetalle näher untersucht und gefunden, dafs in diesen Cyanverbindungen ein Aehnlichkeitsverhältnifs der Platinmetalle in der Art sich besonders deutlich ausspricht, dafs die Metalle folgende Gruppenpaare bilden, von welchen jedes Paar aus je einem Metall mit hohem und einem Metall mit niedrigem Atomgewicht besteht :

Platin	Iridium	Osmium
Palladium	Rhodium	Ruthenium.

Die Cyanverbindungen der einzelnen Paare haben gleiche Form und Eigenschaften, und zeigen, mit wenigen Ausnahmen, eine solche Aehnlichkeit in den Reactionen, dafs sie für identisch gehalten werden könnten. Auch die Isomorphie der Sesquichlorür-Doppelsalze des Rhodiums und Iridiums, sowie die analoge Zusammensetzung der Basen dieser Metalle berechtigen zu dieser Gruppirung. Die Kaliumdoppelcyanüre der ersten Gruppe sind nach der Formel MCy_2, K, 3HO, die der zweiten nach der Formel M_2Cy_6, 3 K, und die der dritten nach der For-

(1) In der S. 428 angef. Schrift, S. 98 ff.

mel MCy_3, 2 K, 3 HO zusammengesetzt. — Diese Salze erhält man, mit Ausnahme des Palladiumsalzes, nach Claus am leichtesten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. des Chlorammonium-Doppelchlorids mit 1½ Th. gepulvertem Cyankalium in einem Porcellantiegel während 10 bis 15 Minuten. Die in 2½ Th. siedendem Wasser gelöste Masse setzt nach dem Filtriren und Erkalten Krystalle der Doppelverbindung ab, während Chlorkalium, Cyankalium und Aetzkali in der Mutterlauge bleiben. Man spült die Krystalle mit kaltem Wasser ab; durch Umkrystallisiren erhält man sie nie so grofs und schön als aus der ersten Lauge. Das Rhodiumsalz ist schwierig in reinen Krystallen zu erhalten, da es gleiche Löslichkeit mit Chlorkalium hat; das Palladiumsalz gewinnt man leichter durch Auflösen von Cyanpalladium in Cyankalium. Cyanverbindungen der Platinmetalle.

Das *Iridcyankalium*, Ir_2Cy_6, 3 K, krystallisirt in vierseitigen triklinometrischen Prismen, welche durchsichtig, farblos und luftbeständig sind; es hat einen bitterlich-salzigen Geschmack, löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Weingeist, verknistert beim Erhitzen und wird nur schwer von Chlor und Königswasser zersetzt. Mit Schwefelsäure erhitzt entweicht Blausäure und es scheidet sich ein graubräunlicher flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich Iridiumsesquicyanür ist. Mit Metallsalzen giebt es verschieden gefärbte, nachstehend erwähnte Niederschläge (das entsprechende Rhodiumsalz zeigt völlig gleiches Verhalten). Mit Eisenvitriol entsteht ein weifser, mit Eisenchlorid ein hellgelber, ins Grünliche spielender, mit Kupfervitriol ein himmelblauer, mit salpeters. Quecksilberoxydul und schwefels. Zinkoxyd ein weifser Niederschlag. Platinchlorid und essigs. Bleioxyd geben keine Fällung und durch Salzsäure und Aether wird keine Metallblausäure abgeschieden. — Die abweichende Analyse dieses Salzes von Rammelsberg erklärt Claus aus einem Rhodiumgehalt. — Das *Rhodidcyankalium*, Rh_2Cy_6, 3 K, unterscheidet sich von dem Iridcyankalium nur dadurch, dafs eine

Cyanverbindungen der Platinmetalle. Lösung des ersteren mit einer geringen Menge einer Säure, besonders Essigsäure versetzt, sich vorübergehend schwach rosenroth färbt; das Iridiumsalz wird nicht verändert. — Das *Rutheniocyankalium*, $RuCy_3$, 2 K + 3 HO, krystallisirt in kleinen durchsichtigen farblosen quadratischen Tafeln, an welchen die Flächen des Octaëders die Abstumpfung der Kanten bilden. Es ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, krystallisirt in allen Verhältnissen mit Ferrocyankalium zusammen, weshalb das Salz nicht durch Schmelzen des Metalls oder seiner Salze mit Blutlaugensalz rein dargestellt werden kann. Mit Salzsäure erhitzt entwickelt sich Blausäure, und nach längerer Zeit entsteht ein tief violettblauer Niederschlag, der aus Rutheniumcyanür und etwas Cyankalium besteht. Chlorgas erzeugt, unter wahrscheinlicher Bildung von Ruthenidcyankalium, braungelbe Färbung der Lösung, welche rasch zersetzt und dunkelgrün wird, ohne dafs sich eine krystallisirbare Verbindung daraus gewinnen liefse. Durch Salzsäure und Aether wird aus der Lösung des Rutheniocyankaliums die Rutheniocyanwasserstoffsäure, $RuCy_3$, 2H, in perlmutterglänzenden weifsen Blättchen gefällt, welche stark sauer, etwas schrumpfend schmecken, sich leicht in Wasser und Weingeist lösen und an der Luft sich nur schwach bläulich färben. Nur das Ruthenio- und Osmiocyankalium theilen diese Eigenschaft mit dem Ferrocyankalium; die übrigen Platinsalze liefern in dieser Weise keine Metallblausäure. Die Reactionen des Rutheniocyankaliums und des Osmiocyankaliums sind denen des Ferrocyankaliums sehr ähnlich: Eisenoxydulsalze werden hellviolett, Eisenoxydsalze dunkelviolettblau, Kupferoxydsalze schmutzigrothbraun, salpeters. Quecksilberoxydul, essigs. Bleioxyd und schwefels. Zinkoxyd weifs gefällt, Platinchlorid erzeugt eine dunkelbraune Färbung. — Das *Osmiocyankalium*, $OsCy_3$, 2 K, 3 HO, ist in Form und Eigenschaften dem Rutheniocyankalium ganz gleich; beide Salze verwittern an der Luft. Die Osmiocyanwasserstoffsäure, $OsCy_3$, 2 H, ist von Claus nicht analysirt worden.

Zur Darstellung von Knallquecksilber verfährt man nach Liebig (1) am besten in folgender Weise. 3 Theile Quecksilber werden in 36 Th. Salpetersäure von 1,34 bis 1,345 spec. Gew. in einem weiten Glaskolben, welcher wenigstens 18 mal die Mischung fafst, in der Kälte gelöst. Der Kolben ist grofs genug, dafs der gröfste Theil der gebildeten gasförmigen salpetrigen Säure im Gefäfse bleibt. Nach vollständigem Verschwinden des Metalls giefst man die Lösung in ein zweites Gefäfs, worin sich 17 Th. Weingeist von 90 bis 92° Tralles befinden, giefst sie sodann wieder in den Kolben zurück, worin die Auflösung des Metalls vorgenommen worden ist, und schwenkt stark um, um die Absorption der salpetrigen Säure durch die Flüssigkeit zu bewirken. Nach 5 bis 10 Minuten steigen Bläschen auf, und auf dem Boden des Gefäfses scheint sich eine stark lichtbrechende, specifisch schwerere Flüssigkeit abzusondern, die man durch gelindes Schütteln mit der übrigen mischt; es kommt jetzt ein Zeitpunct, wo sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Metall schwärzt, und es beginnt eine äufserst stürmische Reaction, unter Ausstofsung eines dichten weifsen Dampfes und Spuren von salpetriger Säure, die man durch allmäliges Zufliefsenlassen von weiteren 17 Theilen desselben Weingeists mäfsigt. Alsbald verschwindet die Schwärzung und es beginnt die Ausscheidung des krystallinischen Knallquecksilbers; gegen das Ende hin werden die kleinen Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit käseähnlich durch Gasblasen schwimmend erhalten, die beim Nachfliefsen des Weingeists entweichen, so dafs zuletzt nach dem Erkalten alles Knallquecksilber den Boden einnimmt. Nach dieser Methode bleibt keine Spur Quecksilber in Lösung und man erhält die ganze Menge (4,6 Th.) Knallquecksilber, die sich aus der vorgeschriebenen Menge Metall bilden kann.

Knallquecksilber.

(1) In der S. 448 angef. Abhandl.

Knallquecksilber. L. Schischkoff (1) hat das Knallquecksilber nochmals analysirt. Das hierzu verwendete, aus einer Zündhütchenfabrik stammende Präparat, durch Schlämmen von etwas beigemengtem oxals. Quecksilberoxydul befreit, erschien unter dem Mikroscop als kleine halbdurchsichtige rhombische Pyramiden mit Endflächen. Die Analyse wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt, zur Quecksilberbestimmung durch Glühen mit Kalk. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der dem Knallsilber entsprechenden Formel $C_4N_2Hg_2O_4$. Aus Wasser umkrystallisirt bildet die Verbindung weiſse oder schwach-gelbliche seidenglänzende Nadeln, in welchen Schischkoff nach 2 Quecksilberbestimmungen 1 Aeq. Wasser annimmt.

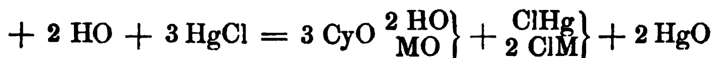
Knallsilber. O. B. Kühn (2) spricht neuerdings eine von ihm schon früher (3) aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung des Knallsilbers wieder aus, wonach dasselbe eine Doppelverbindung von Cyansilber mit einem Silbersalz einer Säure des Cyans mit 3 At. Sauerstoff ($AgCy + AgO, CyO_3$) wäre. Kühn bestrebt sich jetzt, die Existenz dieser für sich unbekannten Säure des Cyans aus dem Verhalten der knalls. Salze gegen Ferrocyankalium zu erklären. Er findet nämlich, daſs Knallsilber bei der Digestion mit Blutlaugensalz das letztere, unter gleichzeitiger Bildung von Cyansilberkalium und eines mit rother Farbe löslichen Körpers von unbekannter Zusammensetzung, in Ferridcyankalium verwandle. Die Zersetzung ist vollständig bei Einwirkung von 1 Aeq. Knallsilber auf 2 Aeq. Ferrocyankalium.

Fulminursäure oder Isocyanursäure. Liebig (4) hat bei Untersuchung der Veränderung, welche das Knallquecksilber beim längeren Sieden mit

(1) In der S. 452 angef. Abhandl. — (2) Pharm. Centr. 1855, 609; Chem. Gaz. 1856, 189. — (3) Berzelius' Jahresber. XII, 93. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 282; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 459; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 79; Ann. ch. phys. [3] XLV, 353; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 293; Instit. 1855, 294; Cimento II, 125; Pharm. Centr. 1855, 705.

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

Wasser erfährt, eine neue Säure, die *Fulminursäure*, $C_6N_3H_3O_6$, entdeckt. Beim Kochen mit Wasser ändert das Knallquecksilber seine Farbe, indem gleichzeitig die fulminirenden Eigenschaften desselben abnehmen; nach 4- bis 5stündigem Kochen ist das gelblichgraue krystallinische Salz in ein grünbraunes Pulver übergegangen, welches beim trockenen Erhitzen mit rascher Gasentwickelung sich zersetzt und beim Glühen einen gelben, quecksilberfreien Rückstand läfst, der zuletzt in Cyan und Stickgas zerfällt. Kocht man frisch bereitetes, gut ausgewaschenes und noch feuchtes Knallquecksilber in einem Glaskolben mit einer sehr verdünnten Lösung eines Chloralkalimetalls, so löst es sich nach $\frac{1}{4}$ Stunde völlig auf, indem sich kurze Zeit darauf Quecksilberoxyd mit hellgelber Farbe abscheidet. Filtrirt man die beim Kochen klar gewordene Flüssigkeit, so enthält sie, neben Quecksilberchlorid, ein Salz der Fulminursäure in Auflösung; versetzt man sie mit etwas Salmiak, so wird das Quecksilber als weifser Präcipitat gefällt und beim Verdampfen des Filtrats erhält man Krystalle des Salzes der Fulminursäure, dessen Chlormetall zur Darstellung verwendet worden ist. Nach den Gleichungen: $3\,CyO + 3\,HgO + 3\,ClM = 3\,CyO,\ 3\,MO + 3\,ClHg$ und $3\,CyO,\ 3\,MO$



$$+ 2\,HO + 3\,HgCl = 3\,CyO \left.\begin{matrix}2\,HO\\MO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}ClHg\\2\,ClM\end{matrix}\right\} + 2\,HgO$$

erklärt sich der Vorgang der Bildung des fulminurs. Salzes. Die Formel der bei 100° getrockneten Säure ist $C_6N_3H_3O_6$, in den Salzen $C_6N_3H_2MO_6$ ist 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall vertreten. — Zur Darstellung des *fulminurs. Ammoniaks* erhitzt man 60 bis 75 Grm. Knallquecksilber mit 700 bis 800 CC. Wasser und 60 CC. einer kalt gesättigten Salmiaklösung auf einem Sandbad zum Sieden, wo nach wenigen Minuten die Ausscheidung derselben krystallinischen Verbindung beginnt, welche aus weifsem Präcipitat durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht. Wenn die Gefäfswände sich nicht weiter mit diesem Absatz bedecken, versetzt man die Flüssigkeit so lange mit causti-

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

schem Ammoniak, als noch ein weifser Niederschlag gebildet wird, filtrirt sodann und verdampft zur Krystallisation. Die erhaltenen gelben Krystalle werden mit Wasser, zuletzt mit Weingeist abgewaschen und aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt. Die ausgezeichnet schönen, blendendweifsen Krystalle besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung (1) und enthalten kein Krystallwasser; sie sind wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Trocken erhitzt schmilzt das Salz, wird schwarz und entwickelt Blausäure, Ammoniak, später Cyansäurehydrat, das mit dem Ammoniak in dem oberen Theil der Röhre sich in Harnstoff umsetzt. Nach der Analyse hat das Salz die Formel $C_6N_3H_2 (NH_4) O_6$. — Das *Kalisalz* erhält man in gleicher Weise wie das Ammoniaksalz, unter Anwendung von Chlorkalium statt des Salmiaks. Die erhaltenen Krystalle sind sogleich weifs und bilden lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen; sie sind in kaltem Wasser noch schwerer löslich als das Ammoniaksalz. Beim Erhitzen verglimmt das Salz unter schwacher Feuererscheinung und Gasentwickelung. Mit Chlorkalium geglüht entwickelt sich Blausäure, kohlens. Ammoniak und ein Gasgemenge, worin auf 2 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickgas enthalten ist. Im Rückstand bleibt neben Chlorkalium auch Cyankalium. Das Kalisalz hat die Formel $C_6N_3H_2KO_6$. — Das *Barytsalz* erhält man als krystallinischen Brei, wenn man warm gesättigte Lösungen der vorhergehenden Salze mit Chlorbaryum mischt. Es bildet feine kurze, weifse Nadeln, aus heifsem Wasser in einzelnen harten Krystallen herauskrystallisirend. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, häufig als rhombische Prismen

(1) Ueber die optischen Eigenschaften einiger fulminurs. Salze, namentlich des monoklinometrisch krystallisirenden Ammoniaksalzes, hat Rood (Ann. Ch. Pharm. XCV, 291) nähere Angaben gemacht. Ueber die Krystallform des Ammoniak- und des Kalisalzes vgl. auch S. 452.

mit makrodiagonalem Doma erscheinend. Ihre Formel ist $C_6N_3H_2BaO_6 + 2\,HO$; der Wassergehalt entweicht bei 150 bis 180°. — Das *Silbersalz*, $C_6N_3H_2AgO_6$, scheidet sich beim Erkalten einer heifsen Mischung von fulminurs. Kali oder Ammoniak mit salpeters. Silberoxyd in langen seidenglänzenden Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Salz läfst sich ohne Veränderung umkrystallisiren und verhält sich beim Erhitzen wie cyans. Silberoxyd. — Die fulminurs. Salze von Kalk, Magnesia und Lithion sind in Wasser und Alkohol löslich; neutrale Bleisalze werden durch die fulminurs. Alkalien nicht gefällt; basisch essigs. Bleioxyd giebt einen weifsen krystallinischen Niederschlag eines basischen Bleisalzes (mit 64 pC. Oxyd, entsprechend der Formel $C_6N_3H_2PbO_6 + PbO$), welches sich aus heifsem Wasser in gelblichen harten Krystallen absetzt. — Durch Zersetzung dieses basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man leicht die Fulminursäure. Die Lösung der Säure schmeckt sehr sauer, läfst sich ohne Zersetzung verdampfen und erstarrt an einem warmen Orte zu einer festen gelblichen, kaum krystallinischen Masse, welche sich in heifsem Alkohol löst, ohne sich daraus wieder abzuscheiden. Beim Erhitzen für sich verpufft sie schwach; beim Sieden ihrer wässerigen Lösung mit Mineralsäuren wird sie zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäure, Bildung eines Ammoniaksalzes und einer nicht weiter untersuchten braunen Substanz. Ein Aether der Säure liefs sich nach den gewöhnlichen Methoden nicht erhalten (vgl. S. 453). — Die Beziehungen der Knallsäure zur Fulminursäure sind demnach ähnlich denen der Cyansäure zur Cyanursäure; sowie aus 3 Aeq. Cyansäure 1 Aeq. der mehrbasischen Cyanursäure entsteht, so bildet sich aus 3 Aeq. Knallsäure 1 Aeq. der einbasischen Fulminursäure. — Beim Glühen mit Natronkalk entwickeln die fulminurs. Salze, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, neben Ammoniak auch Stickgas, weshalb ihre Analyse auf diesem Wege nicht ausführbar ist.

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

Fast gleichzeitig (1) mit Liebig hat auch L. Schischkoff (2) die vorstehend beschriebene Säure durch Zersetzung des Knallquecksilbers erhalten und dieselbe *Isocyanursäure* genannt. Wir behalten auch in den nachstehenden Mittheilungen den von Liebig gewählten Namen bei. Schischkoff fand, dafs Knallquecksilber mit einer schwachen Lösung von Jodkalium bei gelindem Erwärmen sich mit gelber, bei stärkerem Erhitzen mit kirschrother Farbe auflöse und dafs sich dann beim Abkühlen glänzende, weifse, höchst explosive Blättchen abscheiden, unlöslich in Wasser und Weingeist, am Lichte durch Bildung von Jodquecksilber sich röthend. Nach einer Quecksilberbestimmung berechnet Schischkoff für diese Verbindung die Formel 2 $C_4N_2Hg_2O_4$, KJ. Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium erzeugen unter denselben Umständen analoge Verbindungen. Das Kalisalz der neuen Säure erhielt Schischkoff durch *Kochen* von Knallquecksilber mit Jodkalium oder Chlorkalium, also in gleicher Weise wie Liebig. Er fand auch für die Säure und ihre Salze die gleiche Zusammensetzung (3). Die Säure erhielt Schischkoff

(1) Vgl. Petersb. Acad. Bull. XIV, 222; Chem. Centr. 1856, 242. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 97; J. pr. Chem. LXVI, 348; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 58; Pharm. Centr. 1855, 707. 733; Chem. Gaz. 1855, 421. 456; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 528; Instit. 1855, 348. — (3) Schischkoff theilt noch krystallographische Bestimmungen von Gadolin bezüglich des Kali- und des Ammoniaksalzes mit. Beide Salze krystallisiren monoklinometrisch; Gadolin betrachtet sie als isomorph und nimmt das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe bei dem Kalisalz = 0,5336 : 1 : 1,2314 (Winkel der beiden letzteren Axen 83°18′) und bei dem Ammoniaksalz = 0,5357 : 1 : 1,2925 (81°4′) an. Beide Salze zeigen sich in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildet. Für die gewöhnlichste Combination des Kalisalzes deutet Gadolin die Flächen als 0P . +P∞ . −P∞ . ∞P∞ . ∞P . −2P; es ist die Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 56°30′, 0P : +P∞ = 125°0′, 0P : −P∞ = 133°5′. Für das Ammoniaksalz deutet Gadolin die beobachteten Flächen als ∞P∞ . +P∞ + 1/3 P∞ . − 1/3 P∞ . + 2/3 P . (2/3 P∞); es ist die Neigung ∞P∞ : +P∞ = 139°1′, ∞P∞ : + 1/3 P∞ = 105°35′, ∞P∞ : − 1/3 P∞ = 120°41′. Die Krystalle des Kalisalzes ergaben vollkommene Spaltbarkeit parallel 0P.

aus dem Silbersalz durch Zersetzung mittelt Salzsäure oder Schwefelwasserstoff; sie krystallisirt nach ihm aus einer gesättigten weingeistigen Lösung in kleinen, farblosen Prismen; ihre concentrirte Auflösung hat die Eigenschaft, Nadelholz intensiv rosenroth zu färben. Das characteristischste Salz der Säure ist das Cuprammoniumsalz. Man erhält es durch Vermischen der Säure mit einer Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem Ammoniak und Erhitzen zum Sieden, wo sich nach dem Erkalten prachtvolle, glänzende, dunkelblaue Prismen absetzen, welche erst über 150° C. sich unter Verpuffung zersetzen. Sie sind fast unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Ammoniak; Schischkoff berechnet aus einer Kupferoxydbestimmung für dieses Salz die Formel $C_6N_3H_2(NH_3Cu)O_6 + NH_3$, wonach es also eine Verbindung des Cuprammoniumsalzes mit Ammoniak wäre. Die Fulminursäure verbindet sich mit Harnstoff und Anilin zu krystallinischen Körpern. Der Aether der Fulminursäure wird nach Schischkoff erhalten durch Behandeln des mit Weingeist übergossenen Kalisalzes mit salzs. Gas, jedoch nur so lange, bis gerade das Kalisalz zersetzt ist. Ein Ueberschufs von Salzsäure zerlegt den Aether unter Bildung eines festen krystallinischen Körpers. Nach dem Abdestilliren des Weingeists wird durch Wasserzusatz eine angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit abgeschieden, ein anderer Theil kann durch Schütteln mit Aether erhalten werden. Durch eine weingeistige Lösung von Aetzkali wird der Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von fulminurs. Kali zersetzt. Er kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Beim Vermischen seiner weingeistigen Lösung mit Anilin scheiden sich nach einigen Tagen farblose, prismatische, seideglänzende Krystalle ab, welche bei 100° sich bräunen und schmelzen. Sie sind wahrscheinlich das Anilid der Fulminursäure. — Nach Schischkoff verpuffen die Fulminursäure und ihre Salze beim Erhitzen; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie ohne Schwärzung und unter Bildung

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

von Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Starke Salzsäure erzeugt ebenfalls Ammoniak unter Entwickelung von Kohlensäure; bei nicht zu lange dauernder Wirkung der Säure erzeugen Kalk- und Barytsalze in der neutralisirten Lösung weiſse Niederschläge. Barytwasser zersetzt die Fulminursäure beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung und Fällung von kohlens. Baryt, der wahrscheinlich dieselbe Verbindung enthält, welche durch Zersetzung der Fulminursäure mittelst Salzsäure entsteht. Salpetrige Säure, durch eine Auflösung von Fulminursäure geleitet, bewirkt eine heftige Gasentwickelung und die Bildung einer stickstoffhaltigen Säure, welche durch salpeters. Silberoxyd, aber nicht durch Kalksalze fällbar ist. Durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium oder das entsprechende Kaliumsalz wird die Fulminursäure nicht zersetzt. Beim Erhitzen von essigs. Eisenoxydul mit fulminurs. Salzen scheiden sich prächtige hellgrüne Krystalle von fulminurs. Eisenoxydul aus.

Eine schwach erwärmte, mit Salpetersäure angesäuerte Auflösung von salpeters. Quecksilberoxyd nimmt unter bald eintretender Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff viel Knallquecksilber auf; gleichzeitig entsteht ein gelber Niederschlag, der sich mit Ammoniak schwärzt und welcher nach Schischkoff zwei durch Schwefelwasserstoff abscheidbare Säuren enthält, welche als Ammoniaksalze durch Behandeln mit absolutem Weingeist getrennt werden können. Der darin unlösliche, aus Wasser umkrystallisirte Antheil bildete mit Kalk- und Barytsalzen einen Niederschlag und mit Silberoxyd ein sehr explosives Salz; der in Alkohol lösliche Theil ist dagegen nicht durch Kalksalze fällbar. Beide Säuren, deren nähere Untersuchung noch fehlt, sind stickstoffhaltig und nach der Ansicht von Schischkoff identisch mit den Säuren, welche durch salpetrige Säure einerseits, durch Salzsäure und Alkalien andererseits aus Fulminursäure gebildet werden. Das salpeters. Quecksilberoxyd verwandelt sich bei der Bildung dieser Säuren in Oxydulsalz. — Aus Knallsilber konnte Schisch-

koff durch Einwirkung von Jod- oder Chlorkalium keine Fulminursäure erhalten; die eine Hälfte des Metalls scheidet sich sofort aus, während die andere in Lösung bleibt; auch nach lange anhaltendem Kochen erhält man nichts anderes als ein knalls. Doppelsalz. — Knallquecksilber wird durch concentrirte Kalilauge erst beim Erwärmen unter heftiger Reaction zersetzt. Unter von selbst erfolgendem starkem Aufkochen entsteht ein olivengrüner Niederschlag, während die Flüssigkeit cyans. Kali enthält. Der olivengrüne, früher für Quecksilberoxydul gehaltene Niederschlag liefert beim Behandeln mit Salzsäure neben Quecksilberchlorür auch Alembrothsalz ($2\,HgCl + NH_4Cl + HO$), welches beim Verdampfen herauskrystallisirt. — Nach Schischkoff's Ansicht ist die Knallsäure eine den Amiden verwandte Verbindung, in welcher die Metalle den Wasserstoff im Ammoniak vertreten. Fulminursäure oder Isocyanursäure.

Liebig (1) hat, veranlafst durch Henneberg's (2) Untersuchung der aus Mellonkalium durch Einwirkung von Alkalien entstehenden Producte, deren Zusammensetzung, wie die der Cyamelursäure, sich aus der Zusammensetzung des Mellonkaliums nicht entwickeln läfst, die Untersuchung der Mellonverbindungen von Neuem aufgenommen. Da das Mellonkalium, wenn die frühere Formel, C_6N_4K, die richtige war, bei vollständiger Zersetzung mit einer Säure entweder in Kohlensäure und Ammoniak, oder in Cyanursäure, Ammoniak, Ameisensäure und Kali zerfallen mufste, so war das Studium der Zersetzungsproducte des Mellonkaliums durch verdünnte Mineralsäuren der geeignetste Ausgangspunct für diese Untersuchung. — Wenn man in kochende verdünnte Salzsäure eine gleichfalls heifse und Mellonverbindungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 257; Ann. ch. phys. [3] XLV, 358; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 454; Anzeige der Resultate Compt. rend. XL, 1077; Instit. 1855, 166; Pharm. Centr. 1855, 399; Chem. Gaz. 1855, 228; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 259. — (2) Jahresber. f. 1850, 363.

Mellonverbindungen.

verdünnte Lösung von Mellonkalium giefst, so mischen sich beide Flüssigkeiten ohne Trübung; neutralisirt man eine Probe der Mischung mit Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag; wird das Gemisch aber eine Stunde im Sieden erhalten, so bleibt es nach Zusatz von Ammoniak klar, und es liefert dann, nach dem Abdampfen und Abkühlen, eine Krystallisation von reiner Cyanursäure, später von Salmiak und Chlorkalium. Ein anderes festes oder flüchtiges Product entsteht hierbei nicht, namentlich keine Ameisensäure. Bei Zersetzung des Mellonkaliums in kochender Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und man erhält bei einer gewissen Concentration Krystalle von Cyamelursäure; die alkalische Flüssigkeit giebt bei diesem Zeitpunkt, mit Salmiak vermischt, einen starken weifsen Niederschlag von Ammelid. Nach längerem Sieden erzeugt Salmiak keine Fällung mehr, wohl aber entsteht, wenn nach dem Salmiakzusatz mit Essigsäure neutralisirt wird, ein weifser Niederschlag von Melanurensäure. Bei fortgesetztem Kochen verschwindet auch diese, unter fortdauernder Ammoniakentwickelung, und man erhält nach dem Sättigen mit Essigsäure eine Krystallisation von saurem cyamelurs. Kali, aus dessen Auflösung in verdünnter Salzsäure sich Krystalle von wasserfreiem Cyanursäurehydrat absetzen. Die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit liefert bei der Destillation ebenfalls keine Ameisensäure. Hieraus geht hervor, dafs die frühere Formel des Mellonkaliums unrichtig ist, und die Analyse ergab auch, dafs diese Verbindung auf 1 Aeq. Kalium 6 Aeq. Kohlenstoff und 4⅓ Aeq. Stickstoff, oder auf 3 Aeq. Kalium und 18 Aeq. Kohlenstoff 13 Aeq. Stickstoff enthält. Die Mellonwasserstoffsäure hat nach der Untersuchung ihrer Salze die Formel $C_{18}N_{13}H_3$; in ihren Verbindungen ist aller oder nur ein Theil des Wasserstoffs durch Metalle vertreten.

Die Mellonwasserstoffsäure läfst sich leicht in Auflösung erhalten. Durch Fällung einer warmen Auflösung von Sublimat mit Mellonkalium erhält man einen feinkörnigen,

blendend weifsen Niederschlag von Mellonquecksilber, welcher sich nach dem Auswaschen schon in der Kälte in verdünnter Blausäure löst. Durch Schwefelwasserstoff läfst sich alles Quecksilber ausfällen und bei gelindem Verdampfen erhält man eine blausäurefreie wässerige Lösung der Mellonwasserstoffsäure, welche stark sauer schmeckt und reagirt, mit Alkohol sich ohne Trübung mischt, kohlens. Salze unter Aufbrausen zersetzt und mit Kali neutralisirt wieder unverändertes Mellonkalium liefert. Beim Verdampfen der Lösung wird die Mellonwasserstoffsäure, jedoch nur theilweise, zersetzt, indem ein weifser, nur zum Theil wieder in Wasser löslicher Rückstand bleibt. Eine heifse Auflösung von Melloncalcium liefert, mit Oxalsäure versetzt, so lange noch eine Fällung entsteht, und Verdampfen des Filtrats, ein krystallisirbares saures Kalksalz der Mellonwasserstoffsäure; auch durch einen Ueberschufs von Oxalsäure wird der Kalk nicht ganz ausgefällt. Mellonverbindungen.

Für die Darstellung des Mellonkaliums giebt Liebig folgende Vorschriften. Man erhitzt 7 Th. Schwefelcyankalium in einer hohen und weiten Porcellanschale zum Schmelzen, bis es ruhig fliefst, und giefst sodann 3 Th. frisch geschmolzenes Antimonchlorür in kleinen Portionen hinzu. Unter lebhaftem Aufblähen entwickelt sich Schwefelkohlenstoffdampf, der in der Regel in Flammen ausbricht, die man durch Bedecken mit einer flachen Schale erstickt. Die erhaltene rothbraune blasige Masse wird zerrieben in einem eisernen Tiegel unter Umrühren so lange erhitzt, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons in der breiartig erweichten Masse geschmolzen ist und am Boden sich gesammelt hat. Man löst sodann in kochendem Wasser, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, so lange dieses noch schwarz wird, zur Entfernung von etwas Schwefelkalium und Schwefelantimon, filtrirt zum zweitenmal und läfst erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten in der Regel zu einem krystallinischen Brei von schneeweifsem Mellonkalium. Man läfst dasselbe auf einem Filter abtropfen,

Mellonverbindungen.

trocknet es, unausgewaschen, zwischen Ziegelsteinen, löst es zum zweitenmal in heifsem Wasser und verfährt wie vorher. Bei der dritten Krystallisation setzt man der heifs filtrirten Flüssigkeit etwas Weingeist zu, bis eine schwache, wieder verschwindende Trübung entsteht. Den sich absetzenden Krystallbrei wascht man nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Weingeist, bis das Filtrat Eisenchlorid nicht mehr röthet. Statt des Antimonchlorürs läfst sich mit gleichem Erfolg Wismuthchlorür anwenden. Man stellt letzteres am besten dar durch Erhitzen von käuflichem Wismuth in einem Strom von Chlorgas, in einem wagerecht in einem Verbrennungsofen liegenden, an dem einen Ende einen halben Zoll aufwärts, dann wieder abwärts gebogenen Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase. Das überdestillirte Chlorür wird durch nochmalige Rectification gereinigt. Vor seiner Anwendung wird es nochmals geschmolzen, nach dem Erstarren noch heifs zerrieben und 1 Theil des Pulvers in 2 Theile geschmolzenes Schwefelcyankalium eingetragen. — Zur Darstellung des Mellonkaliums aus Melam schmilzt man 8 Th. Schwefelcyankalium und trägt nach und nach 4 Th. vorher schwach geglühtes Melam ein, indem man zu hohe Hitze vermeidet. Wenn die in der schmelzenden Masse emporsteigenden Gasblasen nicht mit blauer, sondern mit rother Flamme brennen, was eine Cyanentwickelung anzeigt, so mufs man die Temperatur mäfsigen. Das Melam bereitet man sich durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen von Salmiak und Schwefelcyankalium in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren, bis keine Dämpfe von Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium mehr entweichen und der Salmiak anfängt zu sublimiren. Die Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, der Rückstand getrocknet und vor seiner Anwendung gelinde geglüht. — Bei der Darstellung des Mellonkaliums durch Schmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz ist der Zusatz von kohlens. Kali am Ende der Schmelzung positiv schädlich; der kleinste Ueberschufs bedingt die Zerstörung des gebildeten Mellonkaliums.

Das reine Mellonkalium stellt weiche, verfilzte, sehr feine seideglänzende Nadeln dar, die kaum von schwefels. Chinin zu unterscheiden sind. 100 Th. Wasser lösen 2,67 Th. bei gewöhnlicher Temperatur; in heifsem Wasser ist es weit löslicher; es ist unlöslich in Alkohol. Das Mellonkalium krystallisirt schwierig, selbst aus warm gesättigten Lösungen; sehr leicht hingegen, wenn etwas Weingeist zugesetzt wird. Die Löslichkeit in kaltem Wasser wird durch Gegenwart von fremden Salzen ausnehmend vermindert. Eine warme gesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten tagelang steht, ohne zu krystallisiren, setzt bei Zusatz von einigen Tropfen einer Schwefelcyankaliumlösung augenblicklich Krystalle ab. Die Auflösung des Mellonkaliums in Wasser schmeckt eben so bitter wie schwefels. Chinin; es ist aber ohne Wirkung auf Menschen oder Thiere, selbst bei Dosen bis zu einer Drachme. 100 Th. des lufttrockenen Salzes verloren bei 200° im Mittel 18,06 pC. Wasser. Mit Zugrundelegung der für das getrocknete Mellonkalium durch zahlreiche und genaue Analysen gefundenen Formel $C_{18}N_{13}K_3$ enthält das krystallisirte Mellonkalium demnach 10 Aeq. Wasser (18,09 pC.). Das wasserfreie Mellonkalium schmilzt erst in der Rothglühhitze, ohne eine Spur Ammoniak zu entwickeln, und zersetzt sich in höherer Temperatur in Cyangas, Stickgas und Cyankalium. — Die Mellonwasserstoffsäure bildet mit Kalium noch zwei weitere Salze. Das eine unlösliche ist der weifse, kreideähnliche Niederschlag, der beim Eingiefsen einer mäfsig verdünnten Auflösung von Mellonkalium in warme verdünnte Salzsäure entsteht. Er löst sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser mit stark saurer Reaction, leicht in einer Auflösung von essigs. Kali. Setzt man Salzsäure zu der Mellonkaliumlösung, so ist der Niederschlag gallertartig durchscheinend und von wechselnder Zusammensetzung. Das Salz hat die Formel $C_{18}N_{13}H_2K$. — Das andere saure Salz ist löslich in kaltem Wasser; man erhält es durch Vermischen einer warm gesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem

Mellonverbindungen.

Mellonverbindungen.

gleichen Volum concentrirter Essigsäure; es krystallisirt aus dieser Mischung in glänzenden schief-rhombischen Blättchen, welche in der Wärme verwittern; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt in neutrales Salz und in das vorstehend beschriebene unlösliche saure Salz. Die Formel des krystallisirten löslichen sauren Mellonkaliums ist $C_{18}N_{13}HK_2 + 6\,HO$. — Der durch Mischen einer siedenden Lösung von neutralem Mellonkalium mit salpeters. Silberoxyd entstehende weifse Niederschlag ist bei 180° getrocknet wasserfrei und hat nach den damit angestellten genauen Analysen die Formel $C_{18}N_{13}Ag_3$. Für sich geglüht hinterläfst das Mellonsilber, wie das Cyansilber, eine Verbindung von Silber mit Paracyan, welche durch Natronkalk, weil das Silber das Wasser nicht zersetzt, nur unvollständig ihren Stickstoffgehalt als Ammoniak ausgiebt. Zur genauen Stickstoffbestimmung mufs deshalb das Mellonsilber nach der s. g. qualitativen Methode mit Kupferoxyd verbrannt werden. Mellonblei, Mellonquecksilber, wie Mellonsilber lieferten so ein Gasgemenge, welches auf 18 Vol. Kohlensäure 13,3 bis 13,6 Vol. Stickgas enthielt, und Mellonquecksilber gab übereinstimmend damit für sich erhitzt ein Gemenge von Cyan und Stickgas, worin auf 4 Vol. des letzteren 9 Vol. des ersteren enthalten waren.

Bei Vergleichung der Zusammensetzung der Mellonwasserstoffsäure mit den Körpern, aus welchen durch Zusammenschmelzen mit Schwefelcyankalium Mellonkalium erhalten werden kann, ergeben sich nach Liebig folgende Beziehungen:

		enthält die Elemente von
das Melam . . .	$C_{12}N_{11}H_9$	$3\,NH_3 + C_{12}N_8$
„ Melamin . . .	$C_{12}N_{12}H_{12}$	$4\,NH_3 + C_{12}N_8$
„ Ammelid . . .	$C_{12}N_9H_9O_6$	$6\,HO,\ NH_3 + C_{12}N_8$
„ Ammelin . . .	$C_6N_5H_5O_2$	$2\,HO,\ NH_3 + C_6N_4$
„ Chlorcyanamid .	$C_6N_5H_4Cl$	$HCl,\ NH_3 + C_6N_4$
die Melanurensäure .	$C_6N_4H_4O_4$	$4\,HO + C_6N_4$
das Hydrothiomellon .	$C_6N_4H_4S_4$	$4\,HS + C_6N_4$

Mit der Mellonwasserstoffsäure $C_{18}N_{13}H_3$ verglichen, welche die Elemente von Ammoniak und Tricyanamid, $NH_3 + C_{18}N_{12}$,

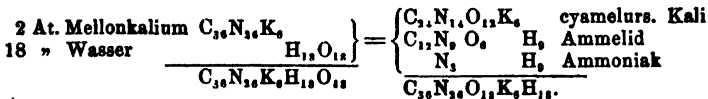
oder $NH_3 + 3\,Cy_3N$ enthält, erklärt sich die Bildung der Mellonverbindungen auf den beschriebenen Wegen in genügender Weise. Schwieriger erklärt sich die Entstehung des Mellonkaliums beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel. Es mufs in diesem Fall angenommen werden, dafs das Radical Mellon durch Zersetzung des Schwefelcyaneisens gebildet wird, nach dem Schema :

Mellonverbindungen.



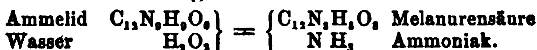
$$\left.\begin{array}{lll} \text{10 At. Schwefelcyaneisen} & = & C_{20}N_{10}S_{20}Fe_{10} \\ \text{8 „ Schwefelcyankalium} & & C_8\,N_3\,S_6\quad K_3 \\ \hline & & C_{26}N_{13}S_{26}Fe_{10}K_3 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{18}N_{13}\quad K_3 & \text{Mellonkalium} \\ C_8\quad S_{16} & \text{Schwefelkohlenstoff} \\ S_{10}Fe_{10} & \text{Eisensulfür} \\ \hline C_{26}N_{13}S_{26}Fe_{10}K_3. & \end{array}\right.$$

Liebig hat ferner gefunden, dafs das nach Henneberg's Verfahren dargestellte cyamelursaure Kali, $C_{12}N_7O_6K_3$, keinen Wasserstoff enthält und dafs die Formel des Säurehydrats $C_{12}N_7O_6H_3$ ist. Danach erklärt sich die Zersetzung des Mellonkaliums durch ätzendes Alkali nach dem Schema :



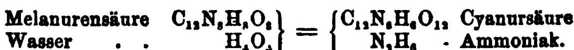
$$\left.\begin{array}{ll} \text{2 At. Mellonkalium} & C_{36}N_{26}K_6 \\ \text{18 „ Wasser} & H_{18}O_{18} \\ \hline & C_{36}N_{26}K_6H_{18}O_{18} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{24}N_{14}O_{12}K_6 & \text{cyamelurs. Kali} \\ C_{12}N_9\,O_6\quad H_9 & \text{Ammelid} \\ N_3\quad H_9 & \text{Ammoniak} \\ \hline C_{36}N_{26}O_{18}K_6H_{18}. & \end{array}\right.$$

Durch Austreten von Ammoniak und Eintreten von Wasser wird das Ammelid übergeführt in Melanurensäure :



$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ammelid} & C_{12}N_9H_9O_6 \\ \text{Wasser} & H_2O_2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{12}N_8H_8O_8 & \text{Melanurensäure} \\ N\,H_3 & \text{Ammoniak.} \end{array}\right.$$

Die Melanurensäure zerfällt zuletzt in Ammoniak und Cyanursäure :



$$\left.\begin{array}{ll} \text{Melanurensäure} & C_{12}N_8H_8O_8 \\ \text{Wasser}\ \ .\ . & H_4O_4 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{12}N_6H_6O_{12} & \text{Cyanursäure} \\ N_2H_6 & \text{Ammoniak.} \end{array}\right.$$

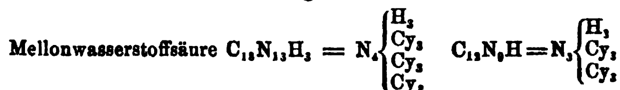
Die Melanurensäure ist das von Liebig und Wöhler entdeckte Zersetzungsproduct des Harnstoffs durch Wärme, von welchem Gerhardt annahm, es sei mit Ammelid identisch und letzteres habe die Formel des ersteren. Liebig hält ihre Verschiedenheit aufrecht und erwähnt noch von der Melanurensäure, dafs sie in Ammoniak und in schwacher Kalilauge löslich sei. Die letztere Lösung gebe mit Silbersalzen eine 57,38 bis 56,56 pC. Silber enthaltende, nach der Formel $C_{12}N_7H_3O_6 + 3\,AgO$ zusam-

Mellonverbindungen.

mengesetzte Verbindung, welche aus der Melanurensäure $C_{12}N_8H_8O_8$ in der Art entstehe, dafs 1 Aeq. Ammoniumoxyd, NH_4O, und 1 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Silberoxyd ersetzt werden.

Gerhardt (1) bemerkt, dafs durch die vorstehenden, von Liebig erhaltenen Resultate die von Liebig einerseits, von Laurent und ihm anderseits ausgesprochenen verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der Mellonverbindungen ausgeglichen würden. Die ältere Formel der Mellonwasserstoffsäure (C_6N_4H) konnte nicht, wie die des Mellons, Melams, Ammelins u. s. w., aus den Elementen der Kohlensäure und des Ammoniaks minus Wasser construirt werden, weshalb die Formel $C_{12}N_9H_3$ von ihnen vorgezogen worden sei. Die neue Liebig'sche Formel sei ähnlich der von ihnen früher gewählten :

Neue Liebig'sche Formel : Aeltere Formel :



$$\text{Mellonwasserstoffsäure } C_{18}N_{13}H_3 = N_4\begin{cases}H_3\\Cy_3\\Cy_3\\Cy_3\end{cases} \quad C_{12}N_9H = N_3\begin{cases}H_3\\Cy_3\\Cy_3\end{cases}$$

Säuren und dahin Gehöriges. Oxalsäure.

Nach Versuchen von Hallwachs, welche Wöhler (2) mittheilt, ist, im Widerspruch mit einer Angabe Döbereiner's (3), trockenes Chlorgas auf verwitterte oder sublimirte Oxalsäure ohne alle Einwirkung, und nur so viel wird davon absorbirt, als der Porosität der verwitterten Säure entspricht. Wird dann Wasser zugesetzt, bevor das absorbirte Chlorgas entwichen ist, so entsteht, indem das Chlor bei Gegenwart von Wasser mit Oxalsäure Salzsäure und Kohlensäure bildet, eine schwache Gasentwickelung.

Nach Marignac (4) enthält das gewöhnliche krystallisirte *zweifach-oxals. Kali* kein Krystallisationswasser, son-

(1) Compt. rend. XL, 1205; Instit. 1855, 195. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 120; Pharm. Centr. 1855, 576. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 828. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 77.

dern ist KO, HO, 2 C_2O_3; früher (1) hatte man es als KO, HO, 2 C_2O_3 + 2 HO betrachtet, Rammelsberg (2) hatte dafür die Zusammensetzung 2 (KO, HO, 2 C_2O_3) + HO gefunden. Der Letztere hatte diese Krystalle als rhombisch betrachtet; nach Marignac gehören sie dem monoklinometrischen System an, und dieser deutet die beobachteten Flächen als ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . 0P . (P∞) . (2P∞) . + P . + (2P2) . + ½ P∞; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 152°36′, (P∞) : (P∞) daselbst = 119°40′, (2P∞) : (2P∞) daselbst = 81°24′, 0P : ∞P∞ = 133°29′, 0P : ∞P = 131°57′, (∞P∞) : (P∞) = 120°10′, (∞P∞) : + (2P2) = 122°13′. (Rammelsberg hatte die hier als (P∞) und als + (2P2) gedeuteten Flächen als einer rhombischen Pyramide angehörig betrachtet.) Die Krystalle sind sehr leicht spaltbar parallel ∞P∞, weniger parallel (∞P∞). — Rammelsberg's Angaben bezüglich des rhombisch krystallisirenden Salzes KO, HO, 2 C_2O_3 + HO (3) fand Marignac bestätigt. Oxalsäure.

Rammelsberg (4) hat seine krystallochemische Untersuchung der Oxalsäure und ihrer Verbindungen (5) fortgesetzt. — Für das *vierfach-oxals. Kali* KO, 4 C_2O_3 + 7 HO hat er, unter Annahme einer zweckmäfsigeren Stellung der triklinometrischen Krystalle, eine vollständigere Berechnung für dieselben gegeben, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen. — *Oxals. Antimonoxyd-Natron*, für dessen Zusammensetzung er die Formel (3 [NaO, C_2O_3] + Sb_2O_3, 3 C_2O_3) + (2 [NaO, C_2O_3] + Sb_2O_3, 3 C_2O_3) + 15 HO giebt, krystallisirt nach dem Kochen von zweifach-oxals. Natron mit vielem Wasser und überschüssigem Antimonoxyd aus dem erkaltenden Filtrat in monoklinometrischen Krystallen mit den Flächen ∞P . ∞P∞ . 0P .

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 831. — (2) Jahresber. f. 1854, 388. — (3) Jahresber. f. 1854, 389. — (4) Pogg. Ann. XCV, 177; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 377. — (5) Ueber die früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1854, 387.

Oxalsäure. $+ P . + 4 P 2 . (2 P \infty)$; es ist das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,5036 : 1 : 0,8947, der Winkel der schief geneigten Axen = 88°44′, die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 67°16′, $+ P : + P$ daselbst = 104°22′, $0 P : \infty P$ = 90°42′, $0 P : (2 P \infty)$ = 119°12′. Die Krystalle werden durch Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyd zersetzt. — Für das *oxals. Kupferoxyd-Kali* bestätigte bezüglich der Zusammensetzung Rammelsberg die durch F. C. Vogel (1) erhaltenen Resultate. Das nach dem Kochen von oxals. Kupferoxyd mit einer Auflösung von einfach-oxals. Kali bei dem Erkalten der Flüssigkeit in blauen triklinometrischen Krystallen (bezüglich deren Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen) sich ausscheidende Salz ist $CuO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + 2 HO$; später scheiden sich leicht verwitternde Nadeln (dünne sechsseitige Prismen, an denen Winkel von 108°52′ und 72°30′ gefunden wurden) von der Zusammensetzung $CuO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + 4 HO$ ab. Das *oxals. Kupferoxyd-Ammoniak* wird nach dem Kochen von oxals. Kupferoxyd mit einer Lösung von einfach-oxals. Ammoniak in triklinometrischen Krystallen, $CuO, C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3 + 2 HO$, erhalten, die mit denen des entsprechenden Kalidoppelsalzes isomorph sind (beide Doppelsalze bilden auch gemischte Krystalle). In entsprechender Weise wurde *oxals. Kupferoxyd-Natron* in dunkelblauen nadelförmigen Krystallen, $CuO, C_2O_3 + NaO, C_2O_3 + 2 HO$, erhalten. — Für das (wie auch die zwei folgenden Verbindungen) schon von Hausmann u. Löwenthal (2) untersuchte *oxals. Zinnoxydul* war die Form der Krystalle (die wasserfrei be-

(1) Schweigger's Journal II, 435 und VII, 1. — (2) Jahresber. f. 1853, 408. Auch A. Vogel d. j. (N. Jahrb. Pharm. IV, 193) fand, wie früher Hausmann u. Löwenthal, in dem aus Zinnchlorürlösung durch Oxalsäure gefällten oxals. Zinnoxydul nach dem Trocknen bei 100° noch 2,1 bis 2,6 pC. Wasser, welches indessen auch er als hygroscopisch zurückgehaltenes betrachtet. Ueber die Zersetzung dieses Salzes bei dem Erhitzen vgl. S. 395.

funden wurden) nicht zu bestimmen; das Doppelsalz mit oxals. Kali, SnO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + HO, krystallisirt triklinometrisch, und diese Form scheint auch den Krystallen des Doppelsalzes mit oxals. Ammoniak, SnO, C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3 + HO zuzukommen, welche sich nach dem Lösen von frisch-gefälltem oxals. Zinnoxydul in wässerigem einfach-oxals. Ammoniak und Ueberschichten der Flüssigkeit mit Alkohol ausscheiden (neben dieser Verbindung, und ausschliefslich wenn kein Alkohol zugesetzt wurde, bildeten sich feine Nadeln von SnO, C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3 + 3 HO). — Nach dem Kochen von oxals. Cadmiumoxyd mit wässerigem einfach-oxals. Ammoniak schied sich aus der erkaltenden Flüssigkeit *oxals. Cadmiumoxyd-Ammoniak* CdO, C_2O_3 + 4 (NH_4O, C_2O_3) + 8 HO in undeutlich krystallinischen Massen ab. In entsprechender Weise wurde *oxals. Kobaltoxydul-Kali* CoO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + 6 HO in rhombischen oder monoklinometrischen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung erhalten, und in ähnlicher Weise dargestelltes *oxals. Nickeloxydul-Kali* ergab eine analoge Zusammensetzung. Oxalsäure.

A. Vogel d. j. (1) fand, im Widerspruch mit den von Marchand (2) erhaltenen Resultaten, dafs das aus Chlorcadmiumlösung durch oxals. Ammoniak gefällte *oxals. Cadmiumoxyd* nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung CdO, C_2O_3 + 3 HO hat, und bei 100° in einem Strome trockener Luft vollkommen wasserfrei wird.

Das aus der Lösung von schwefels. Eisenoxydul durch Oxalsäure gefällte *oxals. Eisenoxydul* fand A. Vogel d. j. (3) nach dem Trocknen bei 100° = FeO, C_2O_3 + 2 HO. Wasserfrei war das Salz nicht zu erhalten; bei 194° begann, während noch Wasserdämpfe entwichen, die Zersetzung unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Abgesehen von dem Umstand, dafs das bei der Zersetzung

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 356. — (2) Pogg. Ann. XXXVIII, 146. — (3) Aus N. Repert. Pharm. IV, Heft 1 in N. Jahrb. Pharm. III, 274.

Oxalsäure. des Salzes frei werdende Eisenoxydul etwas noch vorhandenes Wasser zersetze und unter Entwickelung von Wasserstoff etwas Sauerstoff aufnehme, geht nach Vogel die Zersetzung durch Erhitzen bei abgehaltener Luft entsprechend dem Schema $FeO, C_2O_3 + 2 HO = FeO + CO_2 + CO + 2 HO$ vor sich. Nach Liebig (1) wird das oxals. Eisenoxydul $FeO, C_2O_3 + 2 HO$ bei 150 bis 160° zu $2 (FeO, C_2O_3) + 3 HO$; bei dem Erhitzen unter Luftabschlufs lieferte es im Mittel mehrerer Versuche 56 Vol. Kohlenoxydgas auf 68 Vol. Kohlensäuregas, nicht gleiche Volume beider Gase. Bezüglich des rückständigen Eisenoxyduls vgl. S. 401.

Bernsteinsäure. E. J. Kohl (2) theilte seine Erfahrungen mit über die Darstellung der Bernsteinsäure aus dem durch Gährung des neutralen äpfels. Kalks (3) erhaltenen bernsteins. Kalk. Er empfiehlt, den aus dem Vogelbeerensaft in bekannter Weise dargestellten krystallinischen äpfels. Kalk mit Wasser auszuwaschen, bis dieses fast farblos abläuft, den äpfels. Kalk (nach dem Auspressen und annähernder Bestimmung, wieviel Wasser noch in ihm enthalten ist) mit dem 3fachen Gewicht Wasser anzurühren, auf je 1 Pfund äpfels. Kalk 1 Unze im höchsten Grad der Fäulnifs begriffenes Caseïn zuzusetzen (in diesem Zustand sei das Caseïn das geeignetste Gährungsmittel, und der Bierhefe vorzuziehen), und die bald eintretende Gährung bei einer zwischen 15 und 30° schwankenden Temperatur und unter täglichem Umrühren sich vollenden zu lassen (nicht sowohl die Entwickelung von Kohlensäure, als das Auftreten eines penetrant widerlichen Geruchs nach faulem Käse sei ein Zeichen der normal verlaufenden Bernsteinsäuregährung), nach beendeter (8 bis 14 Tage oder länger dauernder) Gährung den in feinen Nadeln und in Rinden ausgeschiedenen bernsteins. Kalk zu

(1) In der S. 379 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 257; N. Jahrb. Pharm. IV, 122; Chem. Centr. 1856, 65. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 303 ff.; f. 1850, 376; f. 1851, 393.

sammeln, mit Wasser zu waschen, auszupressen, an einer Probe den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen, und nach dem Anrühren mit Wasser zu einem dicken Brei mit Schwefelsäure (50 Th. auf 100 Th. trockenen bernsteins. Kalk) zu zersetzen, das Filtrat und Auswaschwasser zur Trockene zu bringen und den Rückstand (welcher etwas freie Schwefelsäure enthalten soll) in einer weithalsigen, tief im Sandbad liegenden Retorte mit angelegter Vorlage zu sublimiren, die erhaltene Säure durch Erwärmen von anhängender schwefliger Säure und Feuchtigkeit zu befreien. Die Bildung von Milchsäure und secundären Producten der letztern, an der Stelle der Bernsteinsäure, bei der Gährung des äpfels. Kalks werde wesentlich durch Anwesenheit von Zucker in dem nicht gehörig ausgewaschenen letztern Salze bedingt. — Marquart (1) fand, dafs man bei dem Arbeiten nach dem von Kohl beschriebenen Verfahren doch nicht so vortheilhafte Resultate erhält, als dieser hoffen liefs. Bernsteinsäure.

Rammelsberg (2) hat die Zusammensetzung einiger Natronsalze der Bernsteinsäure untersucht (wir theilen hier die Formeln mit, wie sie Rammelsberg, die Bernsteinsäure als einbasische Säure betrachtend, gegeben), deren Krystallform er auch beschrieben (3). Durch Neutralisation der Säure mit kohlens. Natron erhält man monoklinometrische Krystalle von der Zusammensetzung $NaO, C_4H_2O_3 + 6 HO$, welche auch Döpping und Fehling gefunden hatten. Bei dem Verdunsten einer mit der gleichen Menge Säure versetzten Lösung des vorhergehenden Salzes bilden sich zuerst triklinometrische Krystalle eines Salzes $NaO, 2 C_4H_2O_3 + HO$, welches bis 200° Nichts an Gewicht verliert; später bilden sich monoklinometrische Krystalle des Salzes $NaO, 2 C_4H_2O_3 + 7 HO$, welches bei 100° 6 Aeq. Wasser verliert.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 287; N. Jahrb. Pharm. V, 255. — (2) In der S. 15 angef. Abhandl. — (3) Krystallographische Chemie, 342.

Fettsäure.

Bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure hatte Schlieper (1) angegeben, dafs sich dabei als einziges Oxydationsproduct Pyroweinsäure bilde; Carlet (2) hatte hingegen hierbei die Bildung von Bernsteinsäure wahrgenommen. Arppe (3) fand bei neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand Folgendes. Bei anhaltendem Kochen von 50 Grm. Fettsäure mit 5 Pfund Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. unter öfterem Zurückgiefsen des Ueberdestillirten und Ersetzen der verdampften Säure war die Oxydation erst nach 8 bis 10 Tagen vollendet. Die alsdann nach dem Abdestilliren des gröfseren Theils der Salpetersäure rückständige Flüssigkeit wurde zu weiterer Verjagung der Salpetersäure während einiger Tage unter Zusatz von Wasser in dem Wasserbad erhitzt; concentrirt ergab sie eine körnige krystallinische Ausscheidung, aus welcher durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Wasser Bernsteinsäure als das zuletzt Auskrystallisirende erhalten werden konnte (nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab diese Portion den Schmelzpunct 175 bis 180° und die Zusammensetzung $C_8H_6O_8$, der Bernsteinsäure entsprechend). Die vorhergehenden Anschüsse, wie auch die aus der Mutterlauge von der erwähnten körnig-krystallinischen Ausscheidung durch weiteres Concentriren erhaltenen Krystallisationen wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in einem Sublimationsapparat während längerer Zeit auf etwa 170° erhitzt, wo eine als s. g. wasserfreie Bernsteinsäure (Bernsteinsäureanhydrid) betrachtete Substanz in gestreiften Nadeln und Blättchen sublimirte (die Zusammensetzung des Sublimats entsprach der Formel $C_8H_4O_6$; der Schmelzpunct (4) war 115 bis 120°). Die durch wiederholtes Erhitzen auf 170° und Umkrystallisiren aus heifsem

(1) Jahresber. f. 1849, 346. — (2) Jahresber. f. 1853, 429 f. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 242; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 370. — (4) Den Schmelzpunkt des Bernsteinsäure-Anhydrids gab d'Arcet zu 145° an; nach Arppe liegt er bei 115 bis 120°.

Wasser von der Bernsteinsäure befreite rückständige Substanz ist nach Arppe eine eigenthümliche, als *Oxypyrolsäure* bezeichnete Säure. Von einem braunen Zersetzungsproduct durch Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren aus Alkohol befreit bildet dieselbe bald farblose durchsichtige Blätter, bald kugelförmige Krystallaggregate; sie löst sich in der 42fachen Menge Wasser von 20°, reichlicher in heifsem Wasser; sie schmeckt nur schwach sauer, röthet aber deutlich Lackmus und treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus; die neutralen Lösungen ihrer Salze geben mit Eisenchlorid einen gelbrothen Niederschlag. Die Zusammensetzung der krystallisirten Oxypyrolsäure entsprach der Formel $C_7H_6O_5$; das Aequivalentgewicht dieser Säure betrachtet Arppe als wahrscheinlich durch $C_7H_5O_4$ ausgedrückt. Die Oxypyrolsäure schmilzt bei 130°; etwas über 150° beginnt sie sich zu bräunen, und stärker erhitzt giebt sie ein krystallinisch erstarrendes Destillat (die Dämpfe riechen etwas ranzig und belästigen die Respirationsorgane nicht, so dafs eine Beimischung von Bernsteinsäure bei dem Erhitzen bis zum Verdampfen leicht bemerkbar ist). Die von Schlieper als Pyroweinsäure betrachtete Substanz hält Arppe für ein Gemenge von Bernsteinsäure und Oxypyrolsäure; er macht noch aufmerksam darauf, dafs die von Laurent bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure neben anderen Säuren erhaltene und als Lipinsäure bezeichnete Substanz wohl im Wesentlichen Bernsteinsäure sein könne. Fettsäure.

Nach Untersuchungen Bertagnini's (1) geht Camphersäure innerlich genommen (während 2 Tagen wurden etwa 12 Grm. krystallisirte Säure ohne Nachtheil genossen) unverändert in den Harn über. Nach dem Einnehmen von wasserfreier Camphersäure (durch Destillation der Camphersäure und Umkrystallisiren des Products aus Alkohol dargestellt; das Präparat konnte ohne Nachtheil in Dosen von Camphersäure.

(1) Cimento I, 363; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 248.

Camphersäure. mehreren Grammen genommen werden) enthielt der stark sauer reagirende Harn gewöhnliche Camphersäure; die einzige Umwandlung der wasserfreien Camphersäure bestand also in der Aufnahme von Wasser.

Nach Boucsein (1) verhält sich das camphers. Bleioxyd — welches, durch Fällen von essigs. Bleioxyd mittelst Camphersäure als weifser Niederschlag erhalten, nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung 2 PbO, $C_{20}H_{14}O_8$ ergab — bei der trockenen Destillation ganz anders als der camphers. Kalk, welcher unter diesen Umständen zu kohlens. Kalk und Phoron $C_{18}H_{14}O_2$ wird (2). Es zerfällt dabei geradezu zu Bleioxyd und wasserfreier Camphersäure (Camphersäure-Anhydrid) $C_{20}H_{14}O_6$; neben der letzteren bildet sich nur eine sehr geringe Menge Phoron, und das rückständige Bleioxyd ist durch etwas ausgeschiedene Kohle grau oder schwarz gefärbt.

Schleimsäure. Malaguti (3) hatte früher den neutralen Aethyl- und Methyläther der Schleimsäure durch Zusatz von Weingeist oder Holzgeist zu der Lösung der Schleimsäure in Schwefelsäure und Umkrystallisiren der sich nach einiger Zeit ausscheidenden Aetherart erhalten; später (4) hatte derselbe durch freiwillige Zersetzung einer unreinen Lösung des neutralen schleims. Aethyloxyds auch das saure schleims. Aethyloxyd (die Aetherschleimsäure) erhalten. Bei Versuchen, schleims. Amyloxyd nach Malaguti's Verfahren darzustellen, erhielt S. W. Johnson (5) nur selten und nur bei Anwendung kleiner Quantitäten eine krystallinische Aetherart, die sich aber leicht bildete, wenn die Mischung von Schleimsäure, englischer Schwefelsäure und Amylalkohol mit rauchender Salzsäure versetzt und während einiger Stunden bei gelinder Wärme digerirt wurde. Durch Ab-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 277. — (2) Jahresber. f. 1849, 312 f. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXII, 86; Berzelius' Jahresber. XVII, 327. — (4) Compt. rend. XXII, 857; Berzelius' Jahresber. XXVII, 512. — (5) J. pr. Chem. LXIV, 157; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 228.

waschen der so entstehenden braunen halbfesten Masse mit Alkohol, bis dieser ungefärbt ablief, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol wurde das saure schleims. Aethyloxyd (die Amylätherschleimsäure) $C_{22}H_{20}O_{16} = C_{10}H_{11}O$, HO, $C_{12}H_8O_{14}$ als eine voluminöse Masse undeutlicher Krystalle oder auch (bei langsamerem Abscheiden) in durchsichtigen Nadeln erhalten. Es fühlt sich im trockenen Zustande fettig an, röthet nasses Lackmuspapier deutlich, treibt aber die Kohlensäure aus ihren Salzen nicht aus; es löst sich in Wasser und in Alkohol reichlich in der Wärme, wenig in der Kälte. Es wird durch Baryt- und Silbersalze nicht gefällt, durch ätzende Alkalien unter Freiwerden von Amylalkohol sogleich zersetzt, und auch bei dem Kochen der wässerigen Lösung tritt der Geruch nach Amylalkohol auf. Schleimsäure.

Von sauren schleims. Salzen war bisher durch Hagen's Untersuchungen (1) das saure Kalisalz bekannt; S. W. Johnson (2) hat auch die sauren Salze von Natron und von Ammoniak dargestellt. Wird Aetzkali mit Schleimsäure gesättigt und noch eine der verbrauchten Menge Säure gleiche Quantität Schleimsäure zugesetzt, so erhält man das saure Kalisalz in feinen farblosen Nadeln KO, HO, $C_{12}H_8O_{14} + 2\,HO$ (lufttrocken oder bei 100° getrocknet), welche Zusammensetzung bereits Hagen gefunden hatte. Das saure Natronsalz, in derselben Weise dargestellt, krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen NaO, HO, $C_{12}H_8O_{14} + 7\,HO$; es wird an der Luft unter Wasserverlust undurchsichtig. Das saure Ammoniaksalz, in gleicher Weise bereitet, krystallisirt in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen, über Schwefelsäure getrocknet NH_4O, HO, $C_{12}H_8O_{14} + 2\,HO$ (das Krystallwasser entweicht bei 100°). Alle diese sauren Salze sind viel löslicher in Wasser als die neutralen. Aus einer bei höherer Temperatur ein-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 521. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 224; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 85.

Schleimsäure. gedampften Lösung von neutralem schleims. Ammoniak erhält man sauer reagirende Krystalle, und solche, welche auf 1 At. Schleimsäure weniger als 2 und mehr als 1 At. Ammoniak enthielten, erhielt Johnson auch bei der Darstellung des sauren Salzes in gröfserem Mafsstab; er glaubt, dafs das neutrale und das saure schleims. Ammoniak in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Die Producte der trockenen Destillation des sauren schleims. Ammoniaks scheinen dieselben zu sein, wie sie Malaguti aus dem neutralen Salze erhielt: kohlens. Ammoniak, Bipyromucamid und Gase; aufserdem wurde in geringer Menge ein gelbes, in Wasser lösliches, anscheinend unter 100° siedendes, an der Luft sich rasch bräunendes Oel erhalten, welches nicht näher untersucht wurde.

Weinsäure. Die Krystalle des *neutralen weins. Kali's* — für welche es als unentschieden betrachtet werden konnte (1), ob sie wirklich monoklinometrisch oder hemiëdrisch-rhombisch seien — bestimmte Marignac (2), in Uebereinstimmung mit den meisten der bisherigen Untersuchungen, als monoklinometrisch, und er deutet die beobachteten Flächen als $0P . \infty P \infty$ (welchen, fast rechtwinkelig zu einander geneigten Flächen die Spaltungsrichtungen entsprechen) . $+ P \infty . - P \infty$ und an dem einen Ende der Orthodiagonale $+ P . + \frac{1}{3} P . - \frac{1}{3} P . (\infty P \infty)$, an dem anderen Ende nur $- P$; es ist $0P : \infty P \infty = 90°50'$, $- P : - P$ am Ende der Orthodiagonale $= 134°52'$, $0P : - P = 103°54'$, $0P : - P\infty = 128°15'$, $0P : + P\infty = 127°13'$, $0P : - \frac{1}{3}P = 125°46'$, $0P : + P = 103°11'$, $0P : + \frac{1}{3}P = 125°25'$.

Zu anderen Resultaten bezüglich des Krystallisationssystems desselben Salzes kam Rammelsberg (3). Die Krystallform des *neutralen weins. Kali's*, für welches er die

(1) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 303. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 83. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 18; theilweise im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 48; Pharm. Centr. 1855, 687.

von Dumas und Piria angegebene Zusammensetzung Weinsäure. $2KO, C_8H_4O_{10} + HO$ bestätigte, betrachtet er als rhombisch; die Krystalle zeigen nach der von ihm gewählten Stellung (1) ∞P (von den 4 Flächen des Prisma's sind 2 parallele gewöhnlich nur schwach ausgebildet oder gänzlich fehlend) . $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \bar{P} \infty$, am einen Ende $\frac{P}{2}$, am anderen vorherrschend $0P$ und zwei Flächen $\frac{P}{2}$, welche mit den am ersteren Ende vorkommenden ein Sphenoïd bilden würden; Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe $= 0{,}77196 : 1 : 0{,}25056$; $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 142^\circ 20'$, $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 127^\circ 40'$, $\infty P : \frac{P}{2} = 112^\circ 18'$; die Krystalle sind spaltbar nach $\infty \breve{P} \infty$ und nach $\infty \bar{P} \infty$. – Für das *neutrale weins. Ammoniak* fand Rammelsberg gleichfalls Dumas' und Piria's Angabe bestätigt, daſs die Krystalle wasserfrei, $2 NH_4O, C_8H_4O_{10}$ sind. Die Krystalle sind, wie Neumann (2) und de la Provostaye (3) angaben, monoklinometrisch, und zeigen nach der von Rammelsberg gewählten Stellung $0P . \infty P \infty . + P \infty$ (diese 3 Flächen sind vorherrschend ausgebildet) . $(P \infty) . + P$; Verhältniſs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe $= 1{,}1493 : 1 : 1{,}4291$, Winkel der beiden geneigten Axen $= 87^\circ 35'$; $\infty P \infty : + P \infty = 140^\circ 15'$, $0P : + P \infty = 127^\circ 20'$, $(P \infty) : (P \infty)$ im basischen Hauptschnitt $= 110^\circ 0'$; Spaltbarkeit parallel $0P$. – Die aus einer Lösung von saurem weins. Kali in Ammoniak anschieſsenden Krystalle sind isomorphe Mischungen des neutralen Kali- und Ammoniaksalzes, mit der Form und der Zusammensetzung des ersteren Salzes (so daſs also in ihnen $2 NH_4O, C_8H_4O_{10} + HO$ enthalten ist).

(1) Die von Rammelsberg als Hauptaxe betrachtete Richtung ist nach Marignac's Deutung die Orthodiagonale, die Makrodiagonale nach R. ist nach M. die Hauptaxe, die Brachydiagonale nach R. ist nach M. die Klinodiagonale. – (2) Schweigger's Journal LXIV, 197. – (3) Ann. ch. phys. [3] III, 136.

Weinsäure. Rammelsberg (1) hat ferner die Form einiger Doppelsalze der optisch-rechtsdrehenden (gewöhnlichen) und der linksdrehenden Weinsäure untersucht (2). An den rhombischen Krystallen des *weins. Natron-Kali's* KO, NaO, $C_8H_4O_{10} + 8\,HO$ beobachtete er $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \bar{P} 2 . 0 P . \breve{P} \infty . 2 \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . P . 2 \bar{P} 2$; das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe fand er = 0,83169 : 1 : 0,42963, die Neigung $\infty P : \infty P = 79^\circ 30'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 117^\circ 58'$, $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 = 45^\circ 10'$ (alle im makrodiagonalen Hauptschnitt), $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 46^\circ 30'$ im basischen Hauptschnitt, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty = 81^\circ 20'$ daselbst, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 54^\circ 38'$ daselbst. Die Pyramide P tritt mit sphenoïdischer Hemiëdrie auf, und zwar zeigt sich, wenn der Krystall mit einer Fläche $\infty \breve{P} \infty$ gegen den Beobachter hin gerichtet ist, an dem Doppelsalz der rechtsdrehenden Weinsäure eine Fläche $\frac{P}{2}$ oben rechts, an dem der linksdrehenden Weinsäure eine solche Fläche oben links vom Beobachter (3); die Pyramide $2 \bar{P} 2$ tritt manchmal vollzählig, meistens indessen auch sphenoïdisch hemiëdrisch auf, und zwar zeigen sich dann die Flächen $\frac{2 \bar{P} 2}{2}$ an den entgegengesetzten Stellen wie $\frac{P}{2}$. — Die mit dem vorhergehenden Salz isomorphen Krystalle des *weins. Natron-Ammoniaks* zeigen dieselben Flächen; an ihnen ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,82336 : 1 : 0,42002, die Neigung $\infty P : \infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = $78^\circ 56'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$

(1) Pogg. Ann. XCVI, 28; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 50. — (2) Vgl. Pasteur's Resultate im Jahresber. f. 1849, 307 ff. — (3) Wir behalten hier die Stellung der Krystalle bei, wie sie in den früheren Berichten angenommen wurde. Rammelsberg läfst die rhombischen Krystalle nicht mit der Makrodiagonale, sondern mit der Brachydiagonale auf den Beobachter hin gerichtet sein; bei dieser Stellung zeigt das rechtsdrehend-weins. Natron-Kali eine Fläche $+\frac{P}{2}$ oben links, das linksdrehend-weins. Natron-Kali eine Fläche $\frac{P}{2}$ oben rechts (vom Beobachter).

daselbst = 117°28′, ∞P̄2 : ∞P̄2 daselbst = 44°44′, P̆∞ : P̆∞ im basischen Hauptschnitt = 45°34′, 2P̆∞ : 2P̆∞ daselbst = 80°4′, P̄∞ : P̄∞ daselbst = 54°4′. Die Pyramide P tritt gleichfalls sphenoïdisch-hemiëdrisch auf, und zwar an den Krystallen des rechtsdrehend- und an denen des linksdrehend-weins. Doppelsalzes in derselben Weise, wie für die Natron-Kali-Doppelsalze angegeben wurde; die Pyramide 2P̄2 tritt seltener vollflächig auf, meistens sphenoïdisch-hemiëdrisch, aber dann an denselben Stellen der Krystalle, wo auch $\frac{P}{2}$ auftritt. — Rammelsberg hat auch die (triklinometrische) Krystallform der Traubensäure untersucht; seine Resultate stimmen mit den Messungen von de la Provostaye (1) nahe überein, welche auch Rammelsberg seinen Berechnungen zu Grunde legt. Weinsäure.

Otto (2) fand, dafs das aus 5 Th. zweifach-kohlens. Natron und 3 Th. Weinsäure bereitete Brausepulver am Zweckmäfsigsten in Papier oder in einer Pappschachtel aufbewahrt wird, dafs es hingegen in einem Glas mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt sich bald zersetzt, wenn es nicht, nach der Mischung, kurze Zeit in den Trockenschrank gebracht war; das Trocknen der einzelnen Ingredienzien wehrt nicht so sicher der Zersetzung.

Nach A. Casselmann (3) besitzt der weins. Kalk das Vermögen, auf Zusatz von Ammoniak und salpeters. Silberoxyd bei langsamem Erhitzen das Silber in Form eines die Glaswandung spiegelnd bekleidenden Ueberzugs zu reduciren; doch nur dann, wenn das salpeters. Silberoxyd der Flüssigkeit in festen Stückchen zugesetzt wird (bei Anwendung einer Lösung von salpeters. Silberoxyd scheidet sich das Silber als graues Pulver aus). Traubens. Kalk zeigt dasselbe Verhalten. Nach Casselmann löst sich 1 Th. neutraler weins. Kalk in 350 Th. kochenden

(1) Ann. ch. phys. [3] III, 183. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 378. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 148; Pharm. Centr. 1855, 618.

Weinsäure. und in 1210 Th. kalten Wassers. Werther's (1) Angabe, dafs bei dem Kochen von weins. Silberoxyd mit Ammoniak das Ammoniaksalz einer von der Weinsäure verschiedenen Säure entstehe, fand er nicht bestätigt.

Wie Wöhler (2) mittheilt, fand Harms, dafs die Brechweinsteinlösung sich unzersetzt hält, wenn man sie mit einer Mischung von Wasser und Alkohol bereitet; Harms empfiehlt, das Salz in 50 Th. Wasser zu lösen und 10 Th. Alkohol zuzusetzen, wo dann 1 Drachme der Lösung 1 Gran Brechweinstein enthält.

Arppe (3) hat die Anilidverbindungen der Weinsäure untersucht. Das krystallisirbare (saure) Salz, welches die Weinsäure mit Anilin bildet, bräunt sich bei 130 bis 140° unter Entwickelung von Anilin- und Wasserdämpfen und Bildung eines krystallinischen Körpers; bei 150° tritt theilweise Schmelzung ein, und in der Masse läfst sich dann nicht mehr Anilin mittelst Chlorkalklösung nachweisen. Durch Kochen mit Wasser wird aus dem so erhaltenen Product *Tartanil* ausgezogen, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird; die in Wasser unlösliche braune Masse löst sich in siedendem Alkohol und bei dem Erkalten scheiden sich feine Krystalle von *Tartanilid* aus. — Das *Tartanilid*, $C_{32}H_{16}N_2O_8 = 2\ C_{12}H_7N,\ C_8H_6O_{12} - 4\ HO$, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, mäfsig löslich in kochendem Alkohol, krystallisirt in feinen, sich zu perlmutterglänzenden Massen verfilzenden farblosen Nadeln, kann ohne Zersetzung bis zu 250° erhitzt werden, schmilzt stärker erhitzt unter Zersetzung, läfst sich aber bei vorsichtigem Erhitzen etwas unter seinem Schmelzpunct zu glänzenden Blättern sublimiren. Bei dem Kochen in alkalischen Lö-

(1) J. pr. Chem. XXXII, 385; Berzelius' Jahresber. XXV, 489. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 128. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 352; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 241; Pharm. Centr. 1855, 254; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 248.

sungen wird es nicht verändert, durch heifse Salzsäure schwierig, durch Salpetersäure unter theilweiser Zersetzung, durch Schwefelsäure mit Leichtigkeit gelöst. — Das *Tartanil*, $C_{20}H_9NO_8 = C_{12}H_7N$, $C_8H_6O_{12} - 4HO$, löst sich nur schwierig in Aether, leicht in Wasser und in Alkohol, und scheidet sich bei dem Abkühlen der heifsen Lösungen bald als weifses körniges Pulver, bald in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es kann bis etwas über 200° ohne Zersetzung erhitzt werden (das körnige Präparat wird bei dieser Temperatur krystallinisch, und ein Theil verdampft zu einem fein-wolligen Sublimat); bei 230° tritt Schmelzung und Zersetzung ein. Es ist geschmacklos, röthet aber das Lackmuspapier deutlich. — *Tartanilsäure* $C_{20}H_{11}NO_{10}$ wird erhalten durch viertelstündiges Kochen. des Tartanils mit Ammoniakflüssigkeit, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks in gelinder Wärme, Zusatz von überschüssigem Barytwasser zu der Flüssigkeit, Auswaschen des entstehenden Niederschlags und Zerlegen desselben mittelst Schwefelsäure; aus dem Filtrat scheidet sich die Tartanilsäure in hellrothen warzigen Krystallmassen und glänzenden Blättern ab, und durch Behandeln mit Thierkohle wird sie in glänzenden farblosen Blättchen erhalten. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, weniger in Aether; sie schmilzt bei 180° und wird dabei unter Wasserverlust theilweise zersetzt. Ihr Ammoniaksalz giebt bei dem Verdunsten über Schwefelsäure eine stark efflorescirende, leicht lösliche Krystallmasse; seine Lösung wird weder durch Kalkwasser (auch nicht bei Zusatz von Ammoniak; aber bei Zusatz von Kali tritt Trübung und bei dem Kochen Bildung eines Niederschlages ein) noch durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum (auch nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak) gefällt, sie giebt mit Barytwasser einen reichlichen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. Das Barytsalz, BaO, $C_{20}H_{10}NO_9$, ist in siedendem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in glänzenden Flittern; das Silbersalz, AgO, $C_{20}H_{10}NO_9$, ist ein weifses, etwas lös- Weinsäure.

Weinsäure. liches Pulver. — Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Tartanil und Tartanilid heftig ein; die Zersetzungsproducte unter welchen Pikrinsäure enthalten zu sein scheint, wurden nicht genauer untersucht. — Die Anilidverbindungen der Traubensäure scheinen mit denen der Weinsäure identisch zu sein.

Pyroweinsäure. Rammelsberg (1) hat den Wassergehalt mehrerer pyroweins. Salze bestimmt, deren Krystallform er auch genau untersucht hat (2); wir theilen im Folgenden die Formeln mit, wie sie Rammelsberg, die Pyroweinsäure als einbasische Säure betrachtend, gegeben. Für die monoklinometrischen Krystalle des sauren Kalisalzes fand er, wie früher Arppe (3), $KO, 2 C_5H_3O_3 + HO$; für die monoklinometrischen Krystalle des sauren Ammoniaksalzes $2 (NH_4O, 2 C_5H_3O_3) + 3 HO$; für die rhombischen Krystalle des Magnesiasalzes $MgO, C_5H_3O_3 + 6 HO$.

Aepfelsäure. Bertagnini (4) fand bei Versuchen, welche in Italien häufiger wachsenden Pflanzen Material zur Darstellung der Aepfelsäure liefern können, dafs die unreifen Früchte von *Solanum Lycopersicon* keine Aepfelsäure sondern Citronsäure enthalten, dafs sich aber aus den unreifen Früchten von *Cerasus Caproniana* leicht, in der von Liebig für die Darstellung des äpfels. Kalks aus Vogelbeerensaft angegebenen Weise, äpfels. Kalk gewinnen läfst. Bezüglich des sauren äpfels. Kalks fand Bertagnini, dafs er bei 130 bis 140° die der Formel $CaO, HO, C_8H_4O_8 + 6 HO$ entsprechende Menge Krystallwasser verliert, dafs aber dabei zugleich ein Theil der Aepfelsäure zu Fumarsäure umgewandelt wird; er glaubt, dafs das saure Kalksalz bei erhöhter Temperatur zu freier Aepfelsäure und neutralem Kalksalz werde, und die erstere die Umwandlung zu Fumarsäure erleide, während das hierbei frei werdende Wasser von dem letzteren zurückgehalten werde.

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Krystallographische Chemie, 325 ff. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 511. — (4) Cimento II, 306.

Arppe (1) hat die Anilidverbindungen der Aepfelsäure untersucht. Durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Aeq. Anilin ($C_{12}H_7N$) und 3 Aeq. Aepfelsäure (das Aequivalent dieser Säure = $C_4H_3O_5$ gesetzt) bis zum Schmelzen und mehrstündiges Erhalten der geschmolzenen Masse in gelindem Sieden erhielt er einen braunen, nach dem Erkalten erstarrenden Syrup, welcher in kochendem Wasser theilweise löslich war; das aus der wässerigen Lösung nach dem Concentriren als körnige Masse sich Ausscheidende war *Malanil*, der ungelöst bleibende Theil gab durch Lösen in siedendem Alkohol und Umkrystallisiren der bei dem Erkalten sich ausscheidenden krystallinischen Masse unter Anwendung von Thierkohle *Malanilid*. — Das *Malanilid*, $C_{16}H_8NO_3$ oder $C_{32}H_{16}N_2O_6$ (= $2 C_{12}H_7N$, $C_8H_6O_{10} - 4 HO$), bildet im reinen Zustande farblose Krystallflittern, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 175°, verflüchtigt sich stärker erhitzt grofsentheils unzersetzt und brennt nach dem Anzünden mit leuchtender rufsiger Flamme; es löst sich in Schwefelsäure bei dem Erwärmen, in Salpetersäure mit gelblicher Farbe schon in der Kälte; in Salzsäure, Ammoniak und verdünnter Kalilösung ist es nicht löslicher als in Wasser, auch in Alkohol und in Aether ist es ziemlich schwer löslich. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilösung wird es, unter Ausscheidung einer schmierigen Masse, gröfstentheils zersetzt und gelöst; bei Zusatz von Wasser zu der Lösung scheidet sich ein weifses Pulver ab, das in Alkohol schwierig löslich ist und sich aus dieser Lösung krystallinisch abscheidet; nach Eigenschaften und Zusammensetzung hält Arppe diese Substanz für identisch mit dem Tartanilid (vgl. S. 476). — Das *Malanil*, $C_{20}H_9NO_6$ = $C_{12}H_7N$, $C_8H_6O_{10} - 4 HO$, bildet, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt, feine Nadeln oder perlmutterglänzende Flittern oder

Aepfelsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 106; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 129; Pharm. Centr. 1855, 913; Ann. ch. phys. [3] XLV, 498.

Aepfelsäure. rectanguläre Täfelchen; es löst sich in Wasser, in Alkohol und in Aether, schmilzt nahe bei 170° und giebt ein feines mehliges Sublimat. — Bei dem Kochen mit wässerigem Ammoniak wird das Malanil zu *Malanilsäure*, deren Ammoniaksalz krystallinisch und körnig ist. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Barytwasser einen reichlichen Niederschlag des Barytsalzes, durch dessen Zersetzung mittelst Schwefelsäure die freie Säure erhalten werden kann (bei dem Abdampfen ihrer Lösung tritt Rückbildung von Malanil ein, wenn etwas freie Schwefelsäure zugegen ist). Dieselbe krystallisirt in schwach glänzenden weifsen, aus kleinen Nadeln zusammengesetzten Krystallkörnern, schmeckt deutlich sauer, röthet Lackmus und treibt die Kohlensäure aus; sie schmilzt bei ungefähr 145°; sie löst sich in Wasser, in Alkohol und in geringerer Menge auch in Aether. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Kalkwasser nicht gefällt; sie giebt mit essigs. Bleioxyd einen weifsen, in Wasser löslichen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in weifsen kugelförmigen Aggregaten; auch das Silbersalz AgO, $C_{20}H_{10}NO_7$, welches als weifser Niederschlag erhalten wird, löst sich ziemlich in Wasser und krystallisirt in glänzenden Flittern. — In concentrirter Salpetersäure löst sich das Malanil ohne erhebliche Gas- und Wärmeentwickelung; aus der rothen Flüssigkeit fällt Wasser einen weifsen, undeutlich krystallisirenden Körper neben einer harzigen Substanz.

Benzoësäure. Chlorbenzoësäure. Wie Gerhardt (1) nach Versuchen von Pisani mittheilt, wäre die von Saint-Èvre (2) durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Kali erhaltene, als *Chloroniceïnsäure* bezeichnete und als $C_{12}H_5ClO_4$ betrachtete Substanz Nichts Anderes als mit Benzoësäure verunreinigte Chlorbenzoësäure. Was Saint-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 101. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 528 ff.

Èvre als einfach-gechlortes Nioen beschrieb, hält Gerhardt für einfach-gechlortes Benzol, und das s. g. Chloronicin für Chloranilin oder eine damit isomere Base.

J. Löwe (1) erhielt durch wiederholtes längeres Auskochen von flüssigem Storax mit concentrirtem wässerigem kohlens. Natron und einer zur Umwandlung des letzteren in Aetznatron zureichenden Menge Aetzkalk, Ausfällen der Zimmtsäure aus den Auszügen mittelst Salzsäure und wiederholtes Reinigen derselben durch Lösen in kohlens. Natron und Wiederausfällen 23 ¼ pC. vom Gewicht des Storax an Zimmtsäure. Zimmtsäure.

Die Mandelsäure krystallisirt nach J. Heufser (2) in Tafeln des rhombischen Systems, mit den Flächen 0 P . ∞ P . $\breve{P}\infty$. 2 $\breve{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. 2 $\bar{P}\infty$ und dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,136 : 1,304; es ist 0 P : $\breve{P}\infty$ = 131°4', 0 P : $\bar{P}\infty$ = 127°30'; Spaltbarkeit scheint parallel 0 P vorhanden zu sein. Mandelsäure.

Nach Versuchen von Bertagnini (3) geht Anissäure innerlich genommen (in zwei Tagen wurden etwa 6 Grm. ohne wesentlichen Nachtheil genossen) unverändert in den Harn über. Anissäure.

A. W. Hofmann (4) hat eine als *Insolinsäure* bezeichnete Säure untersucht, welche bei dem Kochen von Cuminsäure mit einer Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht. Wird das Kochen längere Zeit (12 Stunden) unterhalten, in der Art, dafs das Verdampfende condensirt zurückfliefst, so findet sich nach dem Erkalten die Insolinsäure als ein auf der grünen Flüssigkeit schwimmendes weifses Pulver; in der Flüssigkeit ist insolins. Chromoxyd als eine grüne halbgeschmolzene Masse suspendirt. Man filtrirt, wascht den Filterrückstand Insolinsäure.

(1) J. pr. Chem. LXVI, 187. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 637. — (3) Cimento I, 363; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 248. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 197; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 718; Instit. 1855, 387; Pharm. Centr. 1855, 882; J. pr. Chem. LXVII, 279.

Insolinsäure. mit Wasser aus und kocht ihn dann mit Ammoniak; aus der von dem Chromoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Lösung von Insolinsäure fällt man die letztere mit Salzsäure und reinigt sie durch wiederholtes Auskochen mit Wasser oder (zur Entfernung noch vorhandener Cuminsäure) durch Behandlung mit siedendem Alkohol. So dargestellt ist sie ein weifses, geruch- und geschmackloses, aus mikroscopischen Krystallen bestehendes Pulver, sehr wenig löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkalien, die sie vollkommen sättigt; bei dem Kochen mit kohlens. Alkalien treibt sie die Kohlensäure derselben aus; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure (die Lösung kann ohne Schwärzung bis zum Sieden erhitzt werden) und wird durch Wasser unverändert gefällt; sie kann ohne Veränderung mit concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht werden; sie schmilzt bei sehr hoher Temperatur und kommt fast bei demselben Wärmegrad zum Sieden, wobei sie theilweise unverändert sublimirt, theilweise unter Bildung von Benzoësäure und Benzol, Entwicklung von Kohlensäure und Hinterlassung von Kohle zersetzt wird. Sie ist eine zweibasische Säure; ihre Zusammensetzung (1) ist $C_{18}H_8O_8$; ihre Bildung aus der Cuminsäure erfolgt entsprechend dem Schema: $C_{20}H_{12}O_4 + 12\,O = C_{18}H_8O_8 + 2\,CO_2 + 4\,HO$ (bei ihrer Darstellung läfst sich die Kohlensäureentwickelung nachweisen). Ihr Silbersalz, $C_{18}H_6Ag_2O_8$, bildet sich bei dem Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silberoxyd als weifser käsiger Niederschlag und mufs bei möglichst abgehaltenem Licht lange ausgewaschen werden. Ein basisches Kupfersalz wird bei dem Mischen eines insolins. Salzes mit schwefels. Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag, $C_{18}H_6Cu_2O_8 + CuO, HO$, abgeschieden. Ihr Barytsalz scheidet sich bei dem Mischen von insolins. Ammoniak und einem Barytsalz

(1) Sie ist isomer mit der einbasischen Benzoglycolsäure (vgl. Jahresber. f. 1851, 456; f. 1854, 470).

nur bei Anwendung concentrirter Lösungen als weifser krystallinischer Niederschlag, bei 120 bis 130° getrocknet $C_{18}H_6Ba_2O_8$, aus; das ähnliche Kalksalz ist bei 100° getrocknet $C_{18}H_6Ca_2O_8 + 6\,HO$ und wird bei 120 bis 130° wasserfrei. Das neutrale Kalisalz scheidet sich bei Zusatz von Alkohol zu einer gesättigten Lösung von Insolinsäure in wässerigem Kali als krystallinisches, nach dem Trocknen seideglänzendes Pulver, $C_{18}H_6K_2O_8$, ab; das saure Kalisalz krystallisirt nach dem Kochen des neutralen Salzes mit überschüssiger freier Säure aus der heifs filtrirten Flüssigkeit in Schüppchen, $C_{18}H_7KO_8$. Durch Sättigen einer Lösung des sauren Kalisalzes mit kohlens. Natron und Fällen mit Alkohol wurde ein Niederschlag erhalten, dessen Kali- und Säuregehalt der Formel $C_{18}H_6KNaO_8$ entsprach. Die Aethylverbindungen der Insolinsäure lassen sich wegen der Unlöslichkeit der letzteren nur sehr schwierig darstellen; durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz in zugeschmolzenen Röhren und durch Behandlung der in Alkohol suspendirten Säure mit salzs. Gas wurden sie, doch in einer zur näheren Untersuchung ungenügenden Menge, erhalten; Hofmann überzeugte sich indefs, dafs eine saure und eine neutrale Aethylverbindung existirt. Bei der Destillation eines Gemenges von Insolinsäure und Aetzbaryt geht Benzol über, und kohlens. Baryt und Kohle bleiben zurück; Toluol, dessen Bildung sich hätte erwarten lassen ($C_{18}H_8O_8 = 4\,CO_2 + C_{14}H_8$), entsteht hierbei nicht. — Die Insolinsäure ist ein Glied der noch wenig bekannten Reihe zweibasischer Säuren $C_nH_{n-10}O_8$, welche zu den Säuren der Benzoësäurereihe $C_nH_{n-8}O_4$ in derselben Beziehung stehen, wie die Oxalsäure und die ihr homologen zweibasischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ zu den Säuren $C_nH_nO_n$; die Zusammensetzung eines anderen Gliedes der Reihe $C_nH_{n-10}O_8$, nämlich $C_{16}H_6O_8$, hat sowohl Laurent's Phtalsäure als Caillot's Terephtalsäure (1), unter welchen

Insolinsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 728, und in diesem Jahresber. bei Terpentinöl.

beiden die letztere im Vergleich mit der Insolinsäure die gröfsere Aehnlichkeit in den Eigenschaften zeigt.

Hofmann nahm von der Umwandlung der Cuminsäure in Insolinsäure Anlafs, die Einwirkung der Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure auf einige verwandte Körper zu untersuchen. Nitrocuminsäure und Benzoësäure werden auch bei lange fortgesetztem Kochen mit dieser Mischung nicht verändert. Cymol giebt bei dem Kochen mit dieser Mischung Insolinsäure; unentschieden bleibt es, ob nicht zuerst Toluylsäure gebildet wird. Cumol giebt bei gleicher Behandlung Benzoësäure, und letztere Säure bildet sich auch bei längerem Kochen von reinem Toluol mit jener Mischung.

Salicylsäure. Die Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$ krystallisirt nach Marignac (1) monoklinometrisch, in (durch vorherrschende Ausbildung in der Richtung der Hauptaxe) nadelförmigen Combinationen $\infty P . \infty P \grave{\infty} . 0P . +P . +2P\infty . (P\infty)$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 88^\circ 20'$, $+P : +P$ daselbst $= 136^\circ 43'$, $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst $= 143^\circ 40'$, $0P . \infty P\infty = 130^\circ 57'$, $0P : \infty P = 117^\circ 10'$, $0P : +2P\infty = 140^\circ 24'$. — Das salicyls. Ammoniak $C_{14}H_5(NH_4)O_6 + HO$ krystallisirt nach Marignac (2) monoklinometrisch, in der Combination $\infty P . (\infty P\infty) . 0P . +P$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 117^\circ 24'$, $+P : +P$ in demselben $= 119^\circ 50'$, $0P : \infty P = 121^\circ 0'$, $0P : +P = 124^\circ 12'$. — Salicyls. Silberoxyd $C_{14}H_5AgO_6$ krystallisirt nach Marignac (3) gleichfalls monoklinometrisch; die Krystalle zeigten nur die Flächen $\infty P . 0P$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 81^\circ 44'$, $0P : \infty P = 103^\circ 40'$.

In dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 420 ff., wurden Untersuchungen über die saure Natur der Aetherarten der Salicylsäure besprochen, und die Aufstellung der Ansicht,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 84. — (2) Daselbst, 85. — (3) Daselbst, 86.

diese Aetherarten seien zu betrachten als Salicylsäure, in welcher nicht der basische Wasserstoff, sondern Wasserstoff innerhalb des sauerstoffhaltigen Säureradicals durch ein Alkoholradical vertreten sei, das s. g. salicyls. Methyl z. B. als $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_2H_3)O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Man beharrte mit anderen Worten dabei, die Salicylsäure als eine einbasische Säure zu betrachten, obgleich sie saure Aetherarten bildet. Piria (1) hat für dieses Verhalten, welches als ein ausnahmeweises zu betrachten wäre, die Erklärung darin gefunden, dafs die Salicylsäure überhaupt nicht zu den einbasischen Säuren, sondern zu den zweibasischen zu rechnen ist; er hat mehrere Salze dargestellt, welche auf 1 At. Säure 2 At. Basis enthalten, und bezeichnet diese als neutrale salicyls. Salze, die bisher bekannten Salze der Salicylsäure hingegen, welche auf 1 At. Säure 1 At. Basis enthalten, als saure salicyls. Salze. — Neutraler salicyls. Baryt scheidet sich bei Zusatz einer concentrirten Lösung von Barythydrat zu einer kochenden concentrirten Lösung von saurem salicyls. Baryt sofort in kleinen weifsen krystallinischen Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (er ist schwerlöslich) bei möglichstem Abschlufs der Kohlensäure der Luft bildet er concentrischgruppirte weifse Nadeln $C_{14}H_4Ba_2O_6 + 4\,HO$ (das Wasser entweicht bei 100°); er reagirt deutlich alkalisch, und aus seiner Lösung wird bei dem Einleiten von Kohlensäure kohlens. Baryt gefällt, während saurer salicyls. Baryt gebildet wird. — Das neutrale Kalksalz erhält man bei Zusatz einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser (die Flüssigkeit mufs Zucker in einem solchen Ueberschufs enthalten, dafs sie für sich bei dem Erhitzen nicht getrübt wird) zu einer Lösung von saurem salicyls. Kalk in der Hitze; der bei etwa 100° ausgeschiedene fast unlösliche krystallinische

Salicylsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 262; Pharm. Centr. 1855, 241; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 51; ausführlich Cimento I, 5.

 sandartige Niederschlag ist $C_{14}H_4Ca_2O_6 + 2\,HO$ (das Wasser entweicht selbst bei 180° nur langsam), reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure in entsprechender Weise wie das Barytsalz zersetzt. — Das neutrale Bleisalz scheidet sich bei allmäligem Zusatz einer Lösung von dreibasisch-essigs. Bleioxyd zu einer gesättigten kochenden Lösung von saurem salicyls. Bleioxyd als weifses krystallinisches Pulver $C_{14}H_4Pb_2O_6$ wasserfrei aus. Dasselbe neutrale Salz bildet sich auch bei dem Kochen von Wasser und Salicylsäure mit überschüssigem kohlens. Bleioxyd (weshalb ein Ueberschufs des letzteren bei der Darstellung des sauren salicyls. Bleioxyds zu vermeiden ist), und in geringer Menge bei dem Kochen von Wasser mit saurem salicyls. Bleioxyd, welches dabei zu freier Salicylsäure und dem unlöslichen neutralen Salze wird. Durch vorsichtigen Zusatz von wässerigem Ammoniak zu einer siedenden Lösung von saurem salicyls. Bleioxyd und Kochen der Flüssigkeit, bis der darin gebildete Niederschlag zu einem krystallinischen Pulver geworden ist, erhält man ein basisches Salz $C_{14}H_4Pb_2O_6 + 3\,PbO$ in Form eines unlöslichen leichten weifsen, aus mikroscopischen perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Pulvers. — Das (noch nicht untersucht gewesene) saure salicyls. Kupferoxyd krystallisirt nach der Zersetzung des sauren salicyls. Baryts mittelst schwefels. Kupferoxyds aus dem Filtrat in langen grünlichblauen Nadeln $C_{14}H_5CuO_6 + 4\,HO$ (schon weit unter 100 wird es wasserfrei); es ist leichtlöslich (mit grüner Färbung) in Wasser, auch in Alkohol und (unter theilweiser Zersetzung zu freier Säure und neutralem Salz) in Aether. Bei dem Erhitzen dieses Salzes mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser schmilzt es unter 100° und wird es dann bei längerem Sieden zu sich lösender freier Salicylsäure und ungelöst bleibendem neutralem Salz, einem leichten gelblich-grünen Pulver $C_{14}H_4Cu_2O_6 + 2\,HO$. — Bei allmäligem Zusatz von krystallisirter Salicylsäure zu einer Lösung von weins. Kupferoxyd in überschüssigem und con-

centrirtem wässerigem Kali geht die Farbe der Flüssigkeit aus Blau in's Grünliche über und es scheidet sich ein hellgrüner krystallinischer Niederschlag ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus der möglichst kleinen Menge heifsen (aber nicht siedenden) Wassers das Doppelsalz $C_{14}H_4KCuO_6 + 4 HO$ in smaragdgrünen rhombischen Tafeln giebt (noch unter 100° entweicht alles Wasser). Das Doppelsalz ist leichtlöslich in Wasser (letztere Lösung giebt auf Zusatz von Kali blaue Färbung ohne Niederschlag), unlöslich in Alkohol und in Aether; bei längerem Kochen der wässerigen Lösung tritt Zersetzung unter Ausscheidung von Kupferoxyd und Bildung von saurem salicyls. Kali ein. — Aus der wässerigen Lösung des vorstehenden Doppelsalzes scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum ein grüner krystallinischer Niederschlag $C_{14}H_4BaCuO_6 + 4 HO$ aus. Salicylsäure.

Gerhardt (1) spricht bei Gelegenheit der ausführlicheren Mittheilung der von ihm und Drion ausgeführten, schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 420 ff. besprochenen Untersuchungen über Salicylverbindungen die Ansicht aus, es lasse sich die Salicylsäure sowohl als eine einbasische wie als eine zweibasische Säure betrachten, je nach den anderen Verbindungen, mit welchen man sie vergleiche. Die Betrachtung der Salicylsäure als einer zweibasischen Säure entspreche allerdings vielen ihrer Eigenthümlichkeiten, aber ihre Beziehungen zu dem Salicylwasserstoff, dem Salicylamid, der wasserfreien Salicylsäure und vielen anderen Salicylverbindungen finden einen einfacheren Ausdruck und mehr Analogien in der Annahme, sie sei eine einbasische Säure.

Tassinari (2) hat die neutralen (2 Aeq. Basis enthaltenden) Salze der Nitrosalicylsäure untersucht; die 1 Aeq. Basis enthaltenden (bisher bekannten) Salze dieser Säure werden, dem bei Salicylsäure Angeführten entsprechend, als saure Salze bezeichnet. Bei Zusatz einer Lösung von Nitrosalicylsäure.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 104. — (2) Cimento II, 41.

Nitrosalicylsäure. Kalk in Zuckerwasser (vgl. S. 485) zu einer bei 100° gesättigten Lösung von saurem nitrosalicyls. Kalk scheidet sich das neutrale Kalksalz in citrongelben kleinen Warzen aus; es ist $C_{14}H_3(NO_4)Ca_2O_6 + 4 HO$ (das Wasser entweicht bei 150° nur langsam; über 300° tritt plötzlich Zersetzung ein); in Wasser ist es etwas löslich (bei 15° und bei 100° anscheinend in gleichem Grade); in wässeriger Lösung scheint es bei Einwirkung von Kohlensäure in der Kälte zu saurem Salz und kohlens. Kalk zersetzt zu werden, während bei dem Erhitzen unter Austreiben von Kohlensäure wieder neutrales Salz entsteht. Das neutrale Barytsalz bildet glänzende citrongelbe Krystallschuppen $C_{14}H_3(NO_4)Ba_2O_6 + 4 HO$, wird bei 180° unter dunklerer Färbung wasserfrei, ist in Wasser löslicher als das Kalksalz. Das neutrale Bleisalz, in ganz ähnlicher Weise wie das entsprechende salicyls. Salz (S. 486) dargestellt, bildet kleine goldgelbe Krystalle $C_{14}H_3(NO_4)Pb_2O_6 + 2 HO$; bei 180° entweicht nur die Hälfte des Wassers.

Anilotinsäure. In Beziehung auf Major's (1) Ansicht, die nach Piria bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin unter gewissen Umständen entstehende Anilotinsäure sei identisch mit der Nitrosalicylsäure, erinnert Piria (2) an Untersuchungen, welche er bereits 1846 mittheilte (3), die aber der Mehrzahl der Chemiker nicht bekannt geworden zu sein scheinen. Hiernach hängt die Entstehung der Anilotinsäure weniger von der Concentration der angewendeten Salpetersäure, als von der Anwesenheit von Untersalpetersäure ab. Zu ihrer Darstellung wendet man besser eine schwache, aber mit Stickoxyd gesättigte und dann Untersalpetersäure enthaltende Säure an, als eine concentrirte;

(1) Jahresber. f. 1854, 628 f. — (2) Cimento II, 299; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 254; Instit. 1856, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 41; Chem. Centr. 1856, 821; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 114. — (3) Annali delle Università Toscane, I, sezione delle scienze cosmologiche, 184.

Anilotinsäure.

bei Anwendung der letzteren ist die entstehende Anilotinsäure immer mit etwas Nitrosalicylsäure verunreinigt, von welcher sie schwer zu befreien ist. Am Besten bringt man in ein verschliefsbares Glasgefäfs 1 Th. gepulvertes Salicin und 6 bis 8 Th. Salpetersäure von 20° Baumé, verschliefst das Gefäfs und läfst es an einem kühlen Orte stehen; das bei Beginn der Einwirkung entstehende Stickoxyd kann alsdann nicht entweichen, und es bildet sich Untersalpetersäure, welche die Flüssigkeit grün färbt und die Entstehung von Anilotinsäure bedingt. (Unter ganz gleichen Umständen, aber bei offenem Gefäfse, so dafs das Stickoxyd entweicht, wird die Flüssigkeit gelb und bildet sich nur Helicin.) Die Anilotinsäure krystallisirt in nadelförmigen zugespitzten Prismen, schmeckt zusammenziehend und sehr bitter, ist geruchlos. Sie löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in warmem; in siedendem Wasser wird sie theilweise gelöst, theilweise unter Verlust des Krystallwassers zu einem krystallinischen Pulver; sie löst sich leicht in Aether und in Alkohol. Ihre farblose wässerige Lösung röthet Lackmus, wird durch Alkalien gelb gefärbt, durch Kupfer-, Silber-, Quecksilber-, Mangan-, Zink-, Magnesia-, Kalk- und Barytsalze nicht gefällt, auch nicht durch neutrale Bleisalze, giebt aber mit basisch-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag; Eisenoxydsalze geben damit intensiv rothe Färbung ohne Fällung. Concentrirte Schwefelsäure verändert in der Kälte die Anilotinsäure nicht, beim Erwärmen löst sich letztere ohne Zersetzung und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung frei von Krystallwasser in kleinen Krystallen aus. Die krystallisirte Säure ist $C_{14}H_5NO_{10} + 3\,HO$; das Krystallwasser entweicht im luftleeren Raum oder bei 100°. Die entwässerte Säure schmilzt bei dem Erhitzen zu einer durchsichtigen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; bei der Destillation verflüchtigt sie sich zum Theil, zum Theil zersetzt sie sich unter Hinterlassung eines kohligen, bei stärkerem Erhitzen unter schwachem Verpuffen sich entzündenden Rückstandes.

Anilotinsäure. Die Anilotinsäure bildet Salze, welche meistens löslich und krystallisirbar sind; im neutralen Zustand sind dieselben weifs, bei einem Ueberschufs an Base gelblich; das Silbersalz ist unlöslich. Piria betrachtet die Anilotinsäure nur als isomer, nicht als identisch mit der Nitrosalicylsäure, da die letztere sich leicht in siedendem Wasser löst, frei von Krystallwasser krystallisire (1), mit Kali und Ammoniak krystallisirbare gelbe Salze und mit Silberoxyd ein lösliches Salz bildet.

Salicylursäure. Bertagnini (2) hat Untersuchungen angestellt über die Umwandlung der Salicylsäure in dem thierischen Organismus. Als Salicylsäure in stündlich wiederholten Dosen von 0,025 Grm. eingenommen wurde, zeigte schon eine Stunde nach dem Einnehmen der ersten (und noch 48 Stunden nach dem der letzten) Dose der Harn violette Färbung bei Zusatz von Eisenoxydsalzen; schädliche Wirkungen (Ohrensausen und Betäubung) wurden erst am zweiten Tag, als mit dem Einnehmen der Salicylsäure fortgefahren wurde, bemerkbar. Der bei und nach dem Einnehmen dieser Säure (in zwei Versuchen wurden im Ganzen in 2 Tagen 6 und 7 Grm. eingenommen) gelassene Harn war sauer reagirend und gab nach dem Concentriren, Trennen von den ausgeschiedenen Salzen und Versetzen mit Salzsäure bei dem Schütteln mit Aether an diesen eine krystallisirbare Substanz ab, die nach dem Verdunsten der Flüssigkeit aus siedendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Substanz war ein Gemenge von dicken glänzenden Krystallnadeln (Salicylsäure) und feinen Nadeln, welche letzteren allein zurückblieben, als ein Strom trockener Luft über das auf 140 bis 150° erhitzte Gemenge geleitet und die Salicylsäure verflüchtigt wurde. Das Rückständige, durch nochmaliges

(1) Die Krystalle der Nitrosalicylsäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_6 + 2HO$, enthalten allerdings Krystallwasser, 8,9 pC. — (2) Cimento I, 363; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 248 im Ausz. Chem. Centr. 1856, 322; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 178.

Umkrystallisiren gereinigt, ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_9NO_8$; es entsteht in dem Organismus in derselben Weise aus der Salicylsäure, wie die Hippursäure aus Benzoësäure, nämlich durch Paarung mit Glycocoll unter Elimination von Wasser ($C_{18}H_9NO_8 = C_{14}H_6O_6 + C_4H_5NO_4 - 2HO$), und wird hieran erinnernd von Bertagnini als *Salicylursäure* bezeichnet. Die Salicylursäure krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung in concentrisch gruppirten glänzenden Nadeln, löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich in Aether; die Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen violette, auf Zusatz concentrirter Säuren wieder verschwindende Färbung. Die Salicylursäure schmilzt bei etwa 160° ohne Gewichtsverlust, und erstarrt dann bei dem Erkalten undeutlich krystallinisch; gegen 170° beginnt sie sich unter Bräunung und Verflüchtigung von Salicylsäure zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen zeigt sich Aufschwellen, Ammoniakentwickelung und Bildung eines kohligen Rückstandes. Bei mehrstündigem Sieden der Salicylursäure mit concentrirter Salzsäure tritt Spaltung zu Salicylsäure und Glycocoll ein; bei mehrstündigem Kochen derselben mit Barytwasser bleibt sie aber im Wesentlichen unverändert. Bei dem Kochen von wässeriger Salicylursäure mit Bleihyperoxyd entfärbt sich dieses und die Säure wird zersetzt; die erkaltende Flüssigkeit scheidet kleine glänzende Nadeln aus. Die Salicylursäure bildet krystallisirbare Salze. Sie zersetzt in der Wärme den kohlens. Baryt und den kohlens. Kalk und aus den Filtraten krystallisiren salicylurs. Baryt in harten durchsichtigen Prismen, die bei dem Erhitzen Wasser verlieren, dann schmelzen und sich unter Verkohlung, Entwickelung von Ammoniak und einer nach Phenol riechenden Flüssigkeit zersetzen, und salicylurs. Kalk in Nadeln. Es giebt noch ein anderes, durch Zusatz von Kalkmilch zu heifser wässeriger Lösung von Salicylursäure zu erhaltendes unlösliches Kalksalz. Bertagnini vermuthet, dafs die Salicylursäure eine zweibasische Säure sei.

Salicylursäure.

Pipitzahoïnsäure.

M. C. Weld (1) untersuchte eine von Rio de la Loza aus einer in Mexico vorkommenden, dort als Purgirmittel angewendeten und als Raiz del Pipitzahuac benannten Wurzel dargestellte Säure (2), welche der Letztere unrein schon durch trockene Destillation der Wurzel, besser durch Ausziehen mittelst Alkohol und Krystallisation erhalten und als Pipitzahoïnsäure bezeichnet hatte. Die feinen nadelförmigen goldfarbigen Blättchen waren löslich in Weingeist, unvollständig löslich in wasserfreiem Alkohol, Aether und Wasser; von einer beigemengten braunen harzartigen Substanz liefs sich die Säure durch ihre Leichtlöslichkeit in wasserfreiem Alkohol und Aether befreien. Die reine Säure krystallisirt bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in Büscheln blätteriger Krystalle, aus der Lösung in Aether in kleinen glänzenden schief-rhombischen Tafeln, deren Basis Winkel von etwa 84° und 96° zeigt und zu den Prismaflächen unter etwa 94° geneigt ist; sie ist goldfarben, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, fast unlöslich in Wasser; sie schmilzt bei etwa 100° zu einer rothen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, und sublimirt bei etwas erhöhter Temperatur zu goldgelben Blättchen; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{30}H_{20}O_6$. Ihre Lösung nimmt bei Zusatz ätzender oder kohlensaurer Alkalien oder alkalischer Erden eine intensive Purpurfarbe an. Ihre alkalischen Salze sind leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; bei dem Abdampfen der Lösungen derselben in wasserfreiem Alkohol scheiden sich purpurfarbene Flocken aus. Barytwasser fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure das Barytsalz als eine dunkelpurpurfarbige körnige Masse, die in Alkohol und sehr wenig

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 188; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 375; Pharm. Centr. 1855, 800. — (2) Nach Mittheilungen von Ramon de la Sagra (Compt. rend. XLII, 873 u. 1072) stammt diese Säure von einer Synantheree, der *Dumerilia Humboldtia* Lessing; die Säure selbst wird hier als *Riolozinsäure* bezeichnet.

in Wasser löslich ist; das Barytsalz (auch das Kalk-, Natron- und Bleioxydsalz) wird in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt. Das (durch Behandlung der Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol mit reinem kohlens. Natron dargestellte) Natronsalz giebt bei Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd, essigs. Kupferoxyd oder salpeters. Silberoxyd das Blei-, Kupfer- oder Silbersalz. Das dunkel-grünlichbraune Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, nicht krystallinisch; über Schwefelsäure getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{30}H_{19}CuO_6$; ziemlich weit über 100° schmilzt es, und Kupferoxyd scheidet sich ab, während ein Theil der Säure zersetzt, ein anderer verflüchtigt wird. Der Metallgehalt des dunkel-purpurfarbigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und in Aether löslichen Silbersalzes entsprach annähernd der Formel $C_{30}H_{19}AgO_6$, der des Bleisalzes, welches sich bei dem Stehen einer alkoholischen Lösung ausgeschieden hatte, der Formel $C_{30}H_{18}Pb_2O_6$. Pipitzahoïnsäure.

Rochleder (1) empfiehlt zur Darstellung der Chrysophansäure, welche er und Heldt (2) aus der *Parmelia parietina*, Schlofsberger und Döpping (3) aus der Rhabarberwurzel erhalten hatten, folgendes Verfahren. *Parmelia parietina* oder gepulverte Rhabarberwurzel wird mit sehr schwachem, mit etwas Aetzkalilösung versetztem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit durch Leinen geseiht, der Rückstand ausgeprefst, in die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und in 50procentigem, mit etwas Kalihydrat versetztem Weingeist gelöst, die von dem ungelöst gebliebenen Antheil abfiltrirte Flüssigkeit durch etwas Essigsäure gefällt, der Niederschlag nochmals in siedendem Weingeist gelöst und Chrysophansäure.

(1) Wien. Acad. Ber. XVII, 169; J. pr. Chem. LXVI, 246; Pharm. Centr. 1855, 763; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 373. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 12; Berzelius' Jahresber. XXIV, 385. — (3) Ann. Ch. Pharm. L, 215; Berzelius' Jahresber. XXV, 678.

Chrysophansäure. die heifs filtrirte Lösung mit Wasser vermischt, wo sich rein gelbe Flocken von Chrysophansäure abscheiden, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist ganz rein erhalten werden kann. Es gelinge auf diese Art, auch aus Rhabarber eine grofse Quantität Chrysophansäure darzustellen, und die übrigen Bestandtheile des Rhabarbers frei von Chrysophansäure zu erhalten.

Mekonsäure. How (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen der Mekonsäure und Komensäure (2), einige neuere Resultate bezüglich der Aether und der Amide dieser Säuren mitgetheilt. — Bezüglich der s. g. *Mekonamidsäure* und ihres Ammoniaksalzes beharrt How bei seinen früheren Ansichten (3) über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Bei dem Kochen der Diäthermekonsäure (4) $HO, 2 C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$ mit Ammoniak scheidet sich *Diamidomekonsäure* $HO, C_{14}H_5N_2O_9$ als grauweifses Pulver aus, welches stark sauer reagirt, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt, in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist und durch caustische Alkalien leicht zersetzt wird; die Bildung dieser Säure erklärt sich nach der Gleichung : $HO, 2 C_4H_5O, C_{14}HO_{11} + 2 NH_3 = 2 C_4H_6O_2 + HO, C_{14}H_5N_2O_9$, ihre Beziehungen zum zweibasisch-mekons. Ammoniak verdeutlicht die Gleichung : $HO, 2 NH_4O, C_{14}HO_{11} - 4 HO = HO, C_{14}H_5N_2O_9$. Der neutrale Aether der Mekonsäure $3 C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$ scheint sich zu bilden, wenn man Mekonsäure und wasserfreien Alkohol mit einer gröfseren Menge Schwefelsäure destillirt; bei Destillation mit einer kleineren Menge entsteht Diäthermekonsäure.

Komensäure. Bei dem Erhitzen von fein gepulverter Komensäure mit Alkohol und Jodäthyl in einem verschlossenen Gefäfse über 100° bilden sich eine körnige und eine in Nadeln krystallisirende Substanz, welche durch Umkrystallisiren ge-

(1) Aus Edinb. Phil. J., new series, I, 212 in Pharm. Centr. 1855, 369. — (2) Jahresber. f. 1851, 424; f. 1852, 482. — (3) Jahresber. f. 1852, 487. — (4) Daselbst, 488.

schieden werden können. Die körnige Substanz ist eine nicht genauer untersuchte Säure, vielleicht Stenhouse's Parakomensäure; die in Nadeln krystallisirende Substanz ist *Aetherkomensäure* (1) HO , C_4H_5O , $C_{12}H_2O_8$. Dieselben Producte, und nicht Amylätherkomensäure, entstanden bei 12stündigem Erhitzen von Komensäure, Chloramyl und Alkohol auf 150° (2). — Wird die Lösung von *Komenaminsäure* (3) HO, $C_{12}H_4NO_7$ in wasserfreiem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, so bleibt nachher ein Oel als Rückstand, das bei 100° zu einer festen Masse austrocknet; bei dem Behandeln derselben mit Wasser bleibt Komenaminsäure ungelöst und noch mehr von derselben scheidet sich als krystallinisches Pulver aus der, viel Salzsäure enthaltenden Lösung ab; wird hingegen jene feste Masse in Alkohol gelöst, so erhält man eine Verbindung von Komenaminsäure-Aether mit Chlorwasserstoff, C_4H_5O, $C_{12}H_4NO_7$, 2 HO + HCl. (Eine entsprechende Jodwasserstoff-Verbindung scheint bei dem Erhitzen von Jodäthyl mit der Lösung von Komenaminsäure in wasserfreiem Alkohol in verschlossenen Röhren auf 150° gebildet zu werden.) Durch Behandlung dieser Chlorwasserstoff-Verbindung mit Silberoxyd oder (nicht überschüssigem) Ammoniak erhält man den Aether der Komenaminsäure, welcher in Nadeln von der Zusammensetzung C_4H_5O , $C_{12}H_4NO_7$ + 2 HO krystallisirt (das Wasser entweicht bei 100°), neutral reagirt, löslich in heifsem, schwer löslich in kaltem Wasser und in wasserfreiem Alkohol, leicht löslich in Mineralsäuren ist (mit Salpetersäure bildet er oxals. Ammoniak), bei dem Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, und durch Ammoniak in der Kälte nicht verändert wird. Die neutrale Aether- oder Amidverbindung der Komensäure liefs sich eben so wenig erhalten, als bis jetzt ein neutrales Alkalisalz derselben darstellbar war. Komensäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 429. — (2) Mekonsäure gab bei Einwirkung von Jodäthyl dieselben Producte, wie Komensäure; dabei wurde Kohlensäure frei. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 430.

Gerbsäure.

W. Knop (1) hat seine Untersuchungen über die Gerbsäure (2) und Producte aus derselben fortgesetzt; diese Untersuchungen erscheinen noch nicht abgeschlossen, und wir verschieben noch die Berichterstattung über dieselben.

Catechu und Säuren desselben.

Neubauer (3) hat Untersuchungen über das Catechu und seine Säuren ausgeführt. Es gelang nicht, die Catechugerbsäure im reineren Zustande darzustellen, weder nach Berzelius' Verfahren, den filtrirten wässerigen Auszug des Catechu's mit Schwefelsäure zu fällen, und durch Zerlegung des aus Schwefelsäure und der Gerbsäure bestehenden Niederschlags mittelst kohlens. Bleioxyds die letztere rein in Lösung zu bringen (in dem kalt bereiteten Auszug bewirkte Schwefelsäure nur eine geringe, nicht abzufiltrirende Fällung; der in dem heifs bereiteten Auszug durch Schwefelsäure hervorgebrachte Niederschlag besteht hauptsächlich aus Catechusäure, welche letztere auch in reiner Lösung durch Schwefelsäure gefällt wird), noch nach der gleichfalls von Berzelius angegebenen Methode, das Catechu mittelst Aether auszuziehen. Der letztere Auszug hinterliefs nach dem Verdunsten des Aethers eine poröse Masse, aus deren Lösung in Wasser Catechusäure krystallisirte (dafs sich letztere nicht erst aus der Catechugerbsäure durch Einwirkung der Luft bildete, ging daraus hervor, dafs auch die bei der Verdunstung des ätherischen Auszugs im luftleeren Raum rückständige Masse Catechusäure enthielt, und dafs die nach dem Auskrystallisiren der Catechusäure überstehende wässerige Flüssigkeit bei längerem Stehen an der Luft keine weitere Ausscheidung von Catechusäure ergab). Für die in den verschiedenen Catechusorten (Bombay-Catechu und Gambir-Catechu) — deren verschiedene Charactere Neubauer als wahrscheinlich nur durch die verschiedene Art

(1) Pharm. Centr. 1855, 657. 737. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 479; f. 1854, 430. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 337; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 26; J. pr. Chem. LXVII, 257; Chem. Gaz. 1856, 126.

der Bereitung bedingt betrachtet — enthaltene Catechusäure ergab sich dieselbe Zusammensetzung, die durch $C_{17}H_{12}O_{10}$ für die lufttrockene Säure ausdrückbar ist (bei 100° entweichen 3 HO; bei länger andauerndem Erhitzen auf 100° wird aber die Catechusäure allmälig zersetzt); diese Zusammensetzung ergab sich stets, mochte nun die Catechusäure durch Ausziehen des Catechu's mit Aether und Krystallisiren des nach Verjagen des Aethers Rückständigen aus Wasser, oder durch Erschöpfen des Catechu's mit kaltem Wasser, Ausziehen des Rückstandes mit heifsem Wasser und Reinigen der bei dem Erkalten des letzteren Auszuges sich ausscheidenden Catechusäure (bei Gambir-Catechu durch Umkrystallisiren; bei Bombay-Catechu durch Zusatz von essigs. Bleioxyd zu der siedenden Lösung der Catechusäure, so lange ein gefärbter Niederschlag entstand, Abscheidung des Bleies aus dem heifsen Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff, und Krystallisirenlassen) dargestellt sein. — Die Catechusäure steht nach Neubauer nicht in derselben Beziehung zu der Catechugerbsäure, wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure, sondern wahrscheinlich gerade in einem umgekehrten. Als die aus Bombay-Catechu mittelst Aether ausgezogene Masse wiederholt aus Wasser umkrystallisirt wurde, blieb bei der ersten Krystallisation eine röthlichbraune Mutterlauge, welche Leimlösung fällte und die Gerbsäure enthalten mufste; die bei den folgenden Krystallisationen erhaltenen Mutterlaugen waren gelblich, wurden aber bei dem Stehen an der Luft und namentlich bei dem Abdampfen röthlich gefärbt unter Steigerung ihres Vermögens, Leimlösung zu fällen, und bei weiterem Abdampfen der gesammten Flüssigkeit wurde diese tiefbraun, einem wässerigen Auszug von Bombay-Catechu ähnlich, und hinterliefs zur Trockene verdunstet einen dem ursprünglichen Catechu ganz ähnlich sich verhaltenden Rückstand. Auch eine Lösung von ganz reiner Catechusäure, welche Leimlösung nicht fällt, gewinnt, wie schon Wacken-

Catechu und Säuren desselben.

Catechu und Säuren desselben. roder (1) beobachtete, durch mehrstündiges Kochen das Vermögen, Leimlösung stark zu fällen; doch gelingt es nicht leicht, die Catechusäure durch die Einwirkung von Luft und Wärme ihrer ganzen Masse nach dieser Umwandlung zu unterwerfen. — Bei längerem Kochen von möglichst reiner Catechugerbsäure (erhalten durch Ausziehen von Bombay-Catechu mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser, Eindunsten zur Trockene, Lösen des Rückstandes in Wasser, Trennen der auskrystallisirenden Catechusäure von der braunen Mutterlauge, Fällen der letzteren mit Schwefelsäure; der hier entstehende Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht) mit verdünnter Schwefelsäure trübte sich die anfangs klare Lösung bald und ein brauner Körper schied sich aus; die davon getrennte Flüssigkeit enthielt keinen Zucker. Auch reine Catechusäure gab bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Ausscheidung eines zimmtfarbigen Körpers (die Zusammensetzung des letzteren war für den lufttrockenen Zustand durch $C_{17}H_{10}O_{10}$ ausdrückbar, die Menge des bei 100° entweichenden Wassers durch 3 HO), aber auch in der von diesem Körper getrennten Flüssigkeit war nach Beseitigung der Schwefelsäure mittelst kohlens. Baryts und der noch unzersetzten Catechusäure durch wiederholte Fällung mit essigs. Bleioxyd keine zuckerartige (Kupferoxydul aus alkalischer Kupferoxydlösung reducirende) Substanz nachzuweisen; Neubauer hebt hervor, dafs für die letztere Prüfung die Flüssigkeit vollständig von unzersetzter Catechusäure befreit werden mufs, da diese im reinsten Zustand aus Fehling'scher Kupferlösung bei dem Kochen, unter violettrother Färbung, nicht unbedeutende Mengen von Kupferoxydul reducirt.

Pyrocatechin oder Pyromoringerbsäure. M. Buchner (2) hat die in dem rohen Holzessig ent-

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 316. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 186; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 164; Pharm. Centr. 1855, 924; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 377; J. pharm. [3] XXIX, 77.

haltene, früher (1) für Pyrogallussäure gehaltene Substanz untersucht, welche als identisch mit dem Pyrocatechin (Brenzcatechin) oder der Pyromoringerbsäure (Oxyphensäure) erkannt wurde (2). Zur Abscheidung dieser Substanz schüttelt man zur Syrupconsistenz eingedampften Holzessig mit gesättigter Chlornatriumlösung, dann die vom Theer getrennte Flüssigkeit mit Aether, destillirt aus der von der Salzlösung getrennten ätherischen Flüssigkeit den Aether ab, und destillirt den (Pyrocatechin, Essigsäure und Theeröl enthaltenden) Rückstand in einem Strom von Kohlensäure, wo zuerst Essigsäure, dann Pyrocatechin mit Theeröl, dann ein braunes dickflüssiges Oel übergeht; das besonders aufgefangene mittlere Destillat erstarrt bei dem Erkalten zu einem röthlichgelben Krystallbrei, welcher durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Sublimiren in einem Kohlensäurestrom weifs erhalten wird. Besser behandelt man den nicht abgedampften Holzessig mit Aether, schüttelt den nach dem Abdestilliren des Aethers aus der ätherischen Flüssigkeit bleibenden Rückstand mit gesättigter Chlornatriumlösung, die von dem Oel getrennte Salzlösung wiederum mit Aether, destillirt aus der ätherischen Lösung den Aether ab, und gewinnt durch Destillation des Rückstandes eine Flüssigkeit, die beim Erkalten ziemlich reine Krystalle liefert. Die so dargestellte, doch von Theeröl nicht ganz frei zu erhaltende Substanz zeigte die wesentlichen Eigenschaften und annähernd die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$ des Pyrocatechins oder der Pyromoringerbsäure; sie krystallisirt im rhombischen System, schmilzt bei 111°, verdampft schon beim Schmelzpunct und sublimirt zu glänzenden Blättchen; sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; sie röthet Lackmus kaum merklich; unter Mitwirkung von Alkalien absorbirt sie Sauerstoff; ihre

Pyrocatechin oder Pyromoringerbsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 435. — (2) Jahresber. f. 1854, 651. Ueber die Identität von Pyromoringerbsäure und Pyrocatechin vgl. Jahresber. f. 1852, 481 f.; f. 1854, 482.

Pyrocatechin oder Pyromoringerbsäure. wässerige Lösung reducirt edle Metalle aus ihren Salzen, wird durch Eisenoxydulsalze nicht verändert, durch Eisenoxydsalze grün gefärbt (die grüne Färbung wird durch Alkalien in Violett übergeführt, durch Neutralisation der Alkalien wieder hergestellt); durch unterchlorigs. Kalk wird sie grün und dann (unter Fällung) schwarz gefärbt, durch saures chroms. Kali und durch essigs. Kupferoxyd braun gefärbt, durch schwefels. Kupferoxyd nicht verändert, durch essigs. Bleioxyd gelblichweifs gefällt. Letzterer Niederschlag ergab die Zusammensetzung 2 PbO, $C_{12}H_4O_2$. — Der Gehalt des rohen Holzessigs an dieser Substanz schwankt zwischen 0,1 und 0,2 pC. Die Entstehung derselben (1) leitet Buchner von dem Phenol ab, dessen Anwesenheit sich in dem Holztheeröl von 180° Siedepunct nachweisen liefs; direct aus dem Phenol durch Oxydation das Pyrocatechin darzustellen, gelang indefs noch nicht. Das Pyrocatechin ist unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes stets enthalten, aber nicht in dem Steinkohlentheer.

Ameisensäure. Berthelot (2) wurde durch die Betrachtung, dafs das Kohlenoxyd zu der Ameisensäure in derselben Beziehung steht wie das ölbildende Gas zu dem Alkohol ($C_2O_2 = C_2H_2O_4 - 2HO$; $C_4H_4 = C_4H_6O_2 - 2HO$) und dafs das ölbildende Gas unter der Mitwirkung von Schwefelsäure wieder zu Alkohol werden kann, veranlafst, auch die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxydgas zu versuchen, und er fand, dafs dieselbe unter Mitwirkung von Kali bei höherer Temperatur wirklich stattfindet. Werden Kolben von etwa

(1) Vgl. Werther's Bemerkungen (J. pr. Chem. LXVII, 166), welcher auf die Aehnlichkeit der für die Pyromoringerbsäure oder das Pyrocatechin und der für Wöhler's farbloses Hydrochinon angegebenen Eigenschaften aufmerksam macht. Dafs beide Körper doch nicht als identisch zu betrachten sind, hat R. Wagner (J. pr. Chem. LXVII, 490) erinnert und die Unterschiede zwischen denselben zusammengestellt. — (2) Compt. rend. XLI, 955; Instit. 1855, 404; Ann. ch. phys [3] XLVI, 479; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 125; Chem. Centr. 1856, 16.

¼ Liter Inhalt, welche je 10 Grm. schwach befeuchteten Kali's enthalten, mit Kohlenoxyd gefüllt und nach dem Zuschmelzen während 70 Stunden im Wasserbad erhitzt, so zeigt sich bei nachherigem Oeffnen das Kohlenoxyd absorbirt und das Kali theilweise in ameisens. Salz verwandelt. Ameisensäure.

Essigsäure. Wunder (1) hat, im Anschlufs an die Untersuchungen von Hautz (2), in dem sauren Wasser, welches bei dem Abdestilliren der flüchtigen Oele von Cardamom *(Alpinia Cardamomum)*, *Sem. Cinae* und Fenchel *(Anathum Foeniculum)* übergeht, Essigsäure nachgewiesen. In dem sauren Wasser von der Destillation des flüchtigen Oels der römischen Camille *(Anthemis nobilis)* fand er Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure; Propionsäure liefs sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Krystallisirte *essigs. Magnesia* $MgO, C_4H_3O_3 + 4HO$ läfst sich nach C. v. Hauer (3) erhalten, indem man eine in der Wärme stark concentrirte Lösung dieses Salzes möglichst langsam erkalten läfst. (Bei dem Eindampfen der Lösung in der Wärme bleibt nur ein amorpher Rückstand; bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung bildet sich an ihrer Oberfläche eine dichte krystallinische Haut, und nur selten bilden sich unten in der Flüssigkeit Krystalle.) Die Krystalle sind nach Zepharovich's Bestimmung monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . 0P$, dem Winkel $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 82^{\circ}53'$ und der Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe $= 82^{\circ}$. Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, und verlieren bei 100° den Gehalt an Wasser langsam vollständig.

Krystalle von *essigs. Eisenoxydul* $FeO, C_4H_3O_3 + 4HO$, welche sich auf Eisen, das in Essigsäure gelegt war, nach

(1) J. pr. Chem. LXIV, 499. — (2) Jahresber. f. 1854, 483. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg. (1855), 1. Heft, 136; theilweise J. pr. Chem. LXVI, 248; Pharm. Centr. 1855, 926.

Essigsäure. Verlauf einiger Wochen abgesetzt hatten, fand Marignac (1) monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . 0P . +P; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 109°42′, +P : +P daselbst = 120°54′, 0P : ∞P = 93°30′, 0P : +P = 121°25′. Marignac betrachtet dieses Salz als isomorph mit dem von Rammelsberg (2) und Schabus (3) untersuchten essigs. Nickeloxydul NiO, $C_4H_3O_3$ + 4HO.

Wie Haidinger (4) mittheilt, fand C. v. Hauer, dafs das *essigs. Cadmiumoxyd* bei möglichst langsamem Erkalten der bis zu Syrupdicke eingedampften stark sauren Lösung grofse deutliche Krystalle bildet, deren Oxydgehalt der Formel CdO, $C_4H_3O_3$ + 3HO entsprach. Die farblosen Krystalle verwittern über Schwefelsäure, bleiben an trockener Luft unverändert, zerfliefsen an feuchter Luft. Sie zeigen nach Haidinger's Bestimmung die monoklinometrische Combination ∞P . ∞P∞ . 0P . +P . −P∞. Es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt ∞P : ∞P = 44°21′, +P : +P = 60°0′; 0P : ∞P∞ = 99°57′; −P∞ : ∞P∞ = 135°26′. Bezüglich der optischen Eigenschaften dieser Krystalle vgl. S. 151.

Die Krystalle des *essigs. Manganoxyduls* MnO, $C_4H_3O_3$ + 4HO hatte Rammelsberg früher (5) als rhombisch beschrieben, später (6) als monoklinometrisch erkannt. Für dieses Salz bestätigte C. von Hauer (7) die angegebene Formel, F. Hochstetter (8) die monoklinometrische Form. Letzterer fand als alleinige oder vorherrschende Form ∞P . 0P, dann auch +P und (∞P∞); es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt ∞P : ∞P = 130°24′, +P : +P = 127°42′, ferner 0P : ∞P = 115°25′, ∞P : +P = 136°15′, 0P : +P = 120°20′ (108°20′?); Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,907 : 1 : 1,246,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 81. — (2) Jahresber. f. 1853, 437. — (3) Jahresber. f. 1854, 434. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 131. — (5) Jahresber. f. 1853, 437. — (6) Handb. d. krystallograph. Chem., 289. — (7) Wien. Acad. Ber. XVI, 146. — (8) Wien. Acad. Ber. XVI, 147.

Winkel der beiden letzteren Axen = 61°47′; häufig ist Zwillingsbildung, mit 0 P als Zwillingsfläche; die Krystalle sind parallel 0 P spaltbar (1). Haidinger (2) hat den Trichroïsmus dieser Krystalle genauer untersucht. Essigsäure.

Nach Rammelsberg (3) krystallisirt aus der gemischten Lösung von *essigs. Bleioxyd und essigs. Natron* ein Doppelsalz 2 (PbO, $C_4H_3O_3$) + NaO, $C_4H_3O_3$ + 3 HO in monoklinometrischen Formen (4). Eine Lösung von *essigs. Kupferoxyd und essigs. Kali* gab intensiv blaue quadratische Krystalle (5) eines Doppelsalzes CuO, $C_4H_3O_3$ + 2 (KO, $C_4H_3O_3$) + 12 HO.

H. Ritter (6) hat bezüglich einiger Acetylverbindungen Folgendes gefunden. Bei der Darstellung von *Chloracetyl* $C_4H_3O_2Cl$ durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 3 Aeq. essigs. Natron liefs sich niemals die Bildung von wasserfreier Essigsäure vermeiden. Ritter fand es zweckmäfsiger, Phosphorsuperchlorid PCl_5 auf eine äquivalente Menge möglichst entwässerte Essigsäure $C_4H_4O_4$ einwirken zu lassen ($C_4H_4O_4 + PCl_5 = C_4H_3O_2Cl + PCl_3O_2 + HCl$). Er giefst die Essigsäure in kleinen Portionen zu dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Phosphorsuperchlorid, wo sich salzs. Gas entwickelt und das meiste Chloracetyl überdestillirt; den Rest und das gebildete Phosphor- Acetylverbindungen.

(1) Auch Marignac (in der S. 16 angef. Schrift, 82) bestätigte für das krystallisirte essigs. Manganoxydul die oben angegebene Formel und die monoklinometrische Form. Er deutet die von Hochstetter als ∞ P betrachteten Flächen als − P; unter dieser Voraussetzung sind die von ihm gesehenen Flächen + P . − P . 0 P . (∞P∞) . (P∞) . (2 P∞) und nach seinen Bestimmungen ergeben sich dann die Neigungen + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 128°10′, − P : − P daselbst = 131°6′, + P : − P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 69°56′, 0 P : + P = 108°50′, 0 P : − P = 116°20′, 0 P : (P∞) = 132°9′, 0 P : (2 P∞) = 114°21′. Auch er fand die Krystalle sehr deutlich spaltbar parallel 0 P. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 150. — (3) In der S. 15 angef. Abhandl. — (4) Ueber diese vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 294. — (5) Vgl. daselbst, 297. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCV, 208; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 814; J. pr. Chem. LXVII, 132.

Acetylverbindungen. oxychlorid treibt er durch gelindes Erwärmen über, und trennt dann beide im Destillat enthaltene Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation. Wasserfreie Essigsäure liefert mit Phosphorsuperchlorid ebenfalls Chloracetyl, ohne gleichzeitige Bildung von Salzsäure ($C_8H_6O_6 + PCl_5 = 2\,C_4H_3O_2Cl + PCl_3O_2$). Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür PCl_3 wirken nach Ritter auf die möglichst entwässerte Essigsäure $C_4H_4O_4$ nicht ein (vgl. dagegen S. 505). — *Bromacetyl* $C_4H_3O_2Br$, in entsprechender Weise durch Einwirkung äquivalenter Mengen möglichst entwässerter Essigsäure und Phosphorsuperbromid dargestellt, bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende und sich augenblicklich gelb färbende Flüssigkeit, welche bei 81° siedet, die Haut sogleich gelb färbt, und durch Wasser rasch zu Bromwasserstoffsäure und Essigsäure zersetzt wird. — *Jodacetyl* $C_4H_3O_2J$ rein darzustellen, gelang nicht. Jodquecksilber und Jodsilber wirkten auf Chloracetyl, mit welchem in Glasröhren eingeschmolzen sie während mehrerer Tage auf 100° erhitzt wurden, nicht ein. Bei abwechselndem Zusatz von Jod und Phosphor zu Essigsäure $C_4H_4O_4$ und nachheriger Destillation entwickelte sich Jodwasserstoff reichlich, und unter 100° ging eine durch Jodgehalt gebräunte Flüssigkeit über, die bei den Rectificationen keinen constanten Siedepunct zeigte und fortwährend Jodwasserstoff entwickelte; der Phosphor ging bei diesem Versuch vollständig in die rothe Modification über. Bei Zusatz von Phosphorchlorür zu einer Lösung des Jods in Essigsäure $C_4H_4O_4$ entfärbte sich die Flüssigkeit, und nach wiederholtem abwechselndem Zusatz von Jod und Phosphorchlorür schieden sich rothe Nadeln von Zweifach-Jodphosphor PJ_2 aus; die davon getrennte Flüssigkeit enthielt Chloracetyl.

Nach Versuchen von Béchamp (1) tritt bei Zusatz

(1) Compt. rend. XL, 944; J. pr. Chem. LXV, 495; Pharm. Centr. 1855, 396.

von Phosphorchlorür PCl_3 zu möglichst entwässerter Essigsäure $C_4H_4O_4$ zuerst Mischung der beiden Flüssigkeiten ein; bald aber, schon bei 15°, beginnt Entwickelung von Salzsäure. Als die Mischung jener beiden Flüssigkeiten in ein Glasrohr eingeschmolzen wurde, trat bald Trübung derselben ein, und bei dem Erwärmen auf 30 bis 40° schied sich eine zähe Substanz aus; bei dem Oeffnen des Rohres entwich viel Chlorwasserstoff, die in dem Rohr enthaltene Flüssigkeit war fast reines Chloracetyl und die ausgeschiedene zähe Substanz erwies sich als wasserhaltige phosphorige Säure. Béchamp erklärt den Vorgang durch die Gleichung $3 C_4H_4O_4 + 2 PCl_3 = 3 ClH + 2 PO_3 + 3 C_4H_3O_2Cl$; er nimmt an, die phosphorige Säure entziehe im Entstehungszustand der noch vorhandenen Essigsäure Wasser, und die so entstandene wasserfreie Essigsäure werde ihrerseits auch zu Chloracetyl. Er fand nämlich, dafs wasserfreie Essigsäure und Phosphorchlorür, in dem der Gleichung $3 C_8H_6O_6 + 2 PCl_3 = 2 PO_3 + 6 C_4H_3O_2Cl$ entsprechenden Verhältnifs angewendet, sich dieser Gleichung gemäfs zersetzen. Das Phosphorchlorür löst sich in wasserfreier Essigsäure ohne Gasentwickelung; die in ein Glasrohr eingeschmolzene Mischung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, aber bei dem Erwärmen auf etwa 65° trübt sie sich plötzlich, und es scheidet sich eine weifse Substanz aus, welche gegen 80° hin gelblich wird; bei dem Oeffnen des Rohres entweicht kein Gas, der flüssige Theil des Inhaltes desselben ist Chloracetyl, der feste ist mit Chloracetyl getränkte phosphorige Säure.

Acetylverbindungen.

Aldehyd.

Magnes-Lahens (1) machte Mittheilungen über das Vorkommen von Aldehyd in Wein, Weinessig, destillirtem Weinessig und Branntwein. E. Marchand und Ménard (2) erinnern daran, dafs sie schon früher in aus Aepfel- und Birnwein dargestelltem Essig Aldehyd gefun-

(1) J. pharm. [3] XXVII, 37; J. pr. Chem. LXV, 318. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 183.

Aldehyd. den hatten. Das Vorkommen von Aldehyd in Essig ist indessen eine schon längere Zeit bekannte Thatsache (1).

Die Krystalle des Aldehyd-Ammoniaks, welche J. Heufser (2) als monoklinometrische zu deuten versuchte, fand Rammelsberg (3) auch bei neueren Untersuchungen rhomboëdrisch, wie dieselben schon früher bestimmt worden waren (4).

Aceton. Bertagnini (5) hatte gezeigt, dafs die aldehydartigen Substanzen krystallisirbare Verbindungen mit den zweifach-schwefligs. Alkalien bilden. Nach Limpricht (6) sind auch die Acetone der Bildung solcher Verbindungen fähig. Genauer untersuchte Limpricht nur die von dem Aceton der Essigsäure gebildeten Verbindungen. Reines Aceton löst sich bei dem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron unter bedeutender Wärmeentwickelung, und bei dem Erkalten scheiden sich Blättchen einer Verbindung NaO, $C_6H_6O_2$, 2 SO_2 + HO aus, die in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist schwerer löslich ist, für sich erhitzt brenzliche Producte giebt, und mit einer Lösung von kohlens. Alkali destillirt wieder reines Aceton liefert. Die in entsprechender Weise dargestellte und der vorhergehenden Natronverbindung sehr ähnliche Kaliverbindung ist KO, $C_6H_6O_2$, 2 SO_2. Bei Zusatz von concentrirtem wässerigem zweifach-schwefligs. Ammoniak zu Aceton löst sich letzteres unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung, dafs die Mischung ins Sieden geräth; bei dem Erkalten setzten sich keine Krystalle ab; bei dem Abdampfen blieb die feste Verbindung mit zweifach-schwefligs. Ammoniak gemengt. Bei dem Destilliren dieses Abdampfrückstandes mit Kalk entwickelten sich

(1) Vgl. Ann. Ch. Pharm. XXI, 121; Handwörterb. d. Chemie, II, 1011. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 637. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 625. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 437. — (5) Jahresber. f. 1852, 615. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 238; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 214; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 488.

Dämpfe von Ammoniak und einer flüchtigen Base, deren salzs. Salz durch seine Löslichkeit in Alkohol von dem Chlorammonium getrennt werden kann; die aus dem in Alkohol löslichen salzs. Salz nach dem Verjagen des Alkohols mittelst Kali abgeschiedene Base ist ein stechend-ammoniakalisch riechendes, entzündliches Gas. — Auch andere Acetone gehen nach vorläufigen Versuchen von Limpricht krystallisirbare Verbindungen mit zweifach-schwefligs. Alkali ein (1). Aus der Fähigkeit der Acetone, solche Verbindungen zu bilden, schliefst Limpricht, die Acetone seien als Aldehyde zu betrachten, in welchen nicht der basische Wasserstoff, sondern Wasserstoff innerhalb des säurebildenden Radicals durch ein Alkoholradical vertreten sei; die rationelle Formel des gewöhnlichen Acetons sei z. B. richtiger $\left.\begin{matrix}C_4H_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$, als $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ zu schreiben, und die Formel der Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron $\left.\begin{matrix}C_4H_2(C_2H_3)O_2\\Na\end{matrix}\right\}S_2O_4 + 2\,HO$. Aceton.

Die von Nöllner (2) bei der Gährung von rohem weins. Kalk erhaltene und als Pseudoessigsäure oder Butter- Propionsäure; Butteressigsäure.

(1) Namentlich fand diefs Limpricht für das bei der Destillation des butters. Kalks neben Butyral entstehende Butyron und das bei Destillation des valerians. Kalks neben Valeral entstehende Valeron; die bei dem Schütteln solcher gemengter Destillationsproducte mit wässerigem zweifach-schwefligs. Alkali sich bildende krystallinische Masse enthielt sowohl den aldehydartigen als auch den acetonartigen Körper in Verbindung mit zweifach-schwefligs. Alkali. Wie Limpricht später (Ann. Ch. Pharm. XCIV, 246) fand, gehen Myriston (aus myristins. Kalk), ein Gemenge von Palmiton und Stearon (aus Margarinsäure mit überschüssigem Kalk), Benzophenon (aus benzoës. Kalk), Phoron (aus camphers. Kalk durch trockene Destillation dargestellt) und Palmitinaldehyd (durch Oxydation des Aethals mit chroms. Kali und Schwefelsäure erhalten) mit sauren schwefligs. Alkalien keine Verbindungen ein, weder bei dem Schütteln und Erwärmen mit den wässerigen Lösungen des Kali- oder Natronsalzes, noch bei der Mischung ihrer weingeistigen Lösung mit einer weingeistigen Lösung des Ammoniaksalzes. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXVIII, 299; Berzelius' Jahresber. XXII, 229.

Propionsäure; Butteressigsäure. essigsäure bezeichnete, von Berzelius (1) für ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, von Nicklès (2) für eine Verbindung dieser beiden Säuren gehaltene Säure wurde auf die Autorität von Dumas, Malaguti u. Leblanc (3) für identisch mit der Metaceton- oder Propionsäure $C_6H_6O_4$ gehalten, welche zuerst von Gottlieb (4) durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, später von Dumas, Malaguti u. Leblanc (5) und von Frankland u. Kolbe (6) durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl erhalten worden war; nur L. Gmelin (7) machte auf Unterschiede zwischen beiden Säuren aufmerksam, und Strecker (8) erklärte es für wahrscheinlich, dafs Nöllner's Pseudoessigsäure Essigsäure und Propionsäure enthalten habe. Eine genauere Vergleichung der Butteressigsäure in dem von Nöllner selbst erhaltenen Kalksalz und der Propionsäure ist jetzt von Limpricht u. Uslar (9) ausgeführt worden. — Die zum Zweck der Vergleichung untersuchte *Propionsäure* war durch Kochen von Cyanäthyl mit weingeistigem Kali dargestellt; die in jedem Verhältnifs in Wasser lösliche, durch Chlorcalcium aus dieser Lösung wieder abscheidbare Säure siedete constant bei 142°. Die *wasserfreie Propionsäure* $C_{12}H_{10}O_6$ wurde durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 6 Aeq. trockenes propions. Natron erhalten; sie ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, unangenehm, etwas an Baldrianwurzel erinnernd riechende, bei 165° siedende Flüssigkeit. Das *propions. Aethyl*, durch Destillation von propions. Natron mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt, ist leichter

(1) Berzelius' Jahresber. XXII, 234. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 343; Berzelius' Jahresber. XXVII, 273. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 551. — (4) Ann. Ch. Pharm. LII, 121; Berzelius' Jahresber. XXV, 552. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 551. — (6) Daselbst, 552. — (7) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 115. — (8) Jahresber. f. 1854, 441. — (9) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 321; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 284; Pharm. Centr. 1855, 567; Arch. ph. nat. XXIX, 358; Chem. Gaz. 1855, 381.

als Wasser, riecht deutlich nach Rum, siedet bei 101°. — Propionsäure; Butteressigsäure.
Die *Butteressigsäure*, aus dem durch Zerlegung des Kalksalzes mittelst kohlens. Natrons dargestellten Natronsalz durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, roch der Propionsäure ähnlich und verhielt sich hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser und der Abscheidbarkeit mittelst Chlorcalciums wie diese; sie zeigte aber möglichst entwässert bei der Destillation einen von 120° bis 160° allmälig steigenden Siedepunct, und das hierbei zuerst Uebergehende war vorzugsweise Essigsäure, das zuletzt Uebergehende vorzugsweise Buttersäure. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trockenes butteressigs. Natron bildeten sich, je nach dem Mengenverhältnifs, Gemenge von wasserfreier Essigsäure und von wasserfreier Buttersäure oder von Chloracetyl und von Chlorbutyryl. Bei der Destillation von butteressigs. Natron mit Schwefelsäure und einer Alkoholart bildete sich eine Mischung von essigs. und butters. Aetherart. Der butteressigs. Baryt krystallisirte leicht, mit dem Habitus des propions. Baryts; das Kalisalz war nicht krystallisirbar, löste sich auch in wasserfreiem Alkohol leicht und wurde aus dieser Lösung durch Aether nicht abgeschieden; das Natronsalz krystallisirte nicht aus Wasser und Alkohol, schied sich aber auf Zusatz von Aether zu der Lösung in Alkohol in Nadeln aus; salpeters. Silberoxyd fällte aus den Lösungen der butteressigs. Salze einen weifsen, am Licht sich wenig verändernden Niederschlag, der sich indefs nicht ohne Schwärzung aus heifsem Wasser umkrystallisiren liefs. — Bei der trockenen Destillation von trockenem butteressigs. Baryt ging eine braune Flüssigkeit über, und ein Gas entwickelte sich, welches in eine Chlormischung geleitet Chlorpropylen $C_6H_6Cl_2$ bildete. Die braune Flüssigkeit wurde durch fractionirte Rectification zerlegt in einen bei etwa 66° und einen bei 110° siedenden Bestandtheil. Das bei etwa 66° Siedende, *Propylal* $C_6H_6O_2$, roch eigenthümlich, mischte sich mit Wasser, Weingeist und Aether, reducirte in der Hitze ammoniakalische Silberlösung,

Propionsäure; Butteressigsäure. wurde bei dem Erwärmen mit Kali gelb gefärbt, ging keine Verbindung mit Ammoniakgas ein; es löste sich in concentrirten wässerigen zweifach-schwefligs. Alkalien unter Wärmeentwickelung, aber aus der Flüssigkeit schied sich dann nur wenig von einer krystallinischen Verbindung ab; Limpricht und Uslar betrachten es als eine dem eigentlichen Propionsäure-Aldehyd isomere Substanz. Der bei 110° siedende (1) Bestandtheil, *Propion* $C_{10}H_{10}O_2$, liefs sich leichter rein erhalten, da er mit zweifach-schwefligs. Alkalien krystallinische Verbindungen bildete; die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$, KO, $2 SO_2 + 2 HO$ und die ganz analog zusammengesetzte Natronverbindung bildeten perlmutterglänzende Schuppen, die Ammoniakverbindung war so löslich, dafs sie sich nicht krystallisirt erhalten liefs. (Auch bei der Destillation des trockenen butteressigs. Bleioxyds entstehen Propylal und Propion in reichlicher Menge.) — Limpricht u. Uslar scheinen geneigt, die Butteressigsäure nur als eine Mischung gleicher Aequivalente Buttersäure und Essigsäure (nicht als eine leicht in diese Säuren zerfallende, der Propionsäure isomere chemische Verbindung) zu betrachten. Bezüglich der früheren Angaben über Bildung der Propionsäure durch Gährung (2) glauben auch sie, dafs mehrfach eine Mischung von Buttersäure und Essigsäure als Propionsäure betrachtet wurde; die von Strecker (3) bei einem Gährungsprocefs erhaltene Säure scheint indessen auch ihnen wahre Propionsäure gewesen zu sein.

Buttersäure. Wenn Buttersäure mit frisch gefälltem kohlens. Kupferoxyd gesättigt und die Lösung mit einer siedend gesättigten Lösung von arseniger Säure vermischt wird, so scheidet sich, nach Wöhler (4), ein gelbgrüner amorpher Nieder-

(1) Morley (Jahresber. f. 1851, 438) hatte den Siedepunct des Propions bei 100° gefunden. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 440 f. — (3) Daselbst, 439. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 44; J. pr. Chem. LXV, 125; Pharm. Centr. 1855, 352.

schlag aus, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird und die Farbe des s. g. Schweinfurter Grüns annimmt; seine Zusammensetzung ist indessen der des letzteren nicht ganz entsprechend, sondern nach Springmann's Analysen CuO, $C_8H_7O_3 + 2(CuO, AsO_3)$. Buttersäure.

Valeriansäure: Valeraldehyd.

Parkinson (1) hatte angegeben, ein dem Aldehyd der Valeriansäure (dem Valeral) isomerer, aber erst bei viel höherer Temperatur siedender Körper bilde sich bei der Oxydation des Amylalkohols durch chroms. Kali und Schwefelsäure neben dem ersteren, und entstehe auch aus dem Valeral durch Einwirkung erhöhter Temperatur oder bei dem Erhitzen von schwefligs. Valeral-Natron mit trockenem kohlens. Natron. Limpricht (2) fand die Bildung eines solchen, von dem Valeral und dem valerians. Amyl verschiedenen Körpers und namentlich die angegebene Umwandlung des Valerals durch Erhitzen in den angegebenen Weisen nicht bestätigt.

Caprylsäure: Caprylaldehyd.

Bezüglich der bei Einwirkung von Kalihydrat auf Ricinölsäure entstehenden flüchtigen Flüssigkeit war es, wie in früheren Jahresberichten besprochen wurde (3), eine Zeit lang zweifelhaft, ob sie Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ oder Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$ sei, aber es erschien zuletzt als festgestellt, daſs sie Caprylalkohol sei. Limpricht (4) erhielt indeſs bei der Destillation verschiedener Arten Ricinusöl oder der daraus dargestellten Seifen mit Kalihydrat weder den einen noch den anderen der genannten Alkohole, sondern Caprylaldehyd. Der gröſste Theil der Flüssigkeit lieſs sich durch Rectification auf den constanten Siedepunct 178° bringen, war farblos, angenehm aromatisch riechend, von 0,820 spec. Gew., bildete mit sauren schwefligs. Alkalien krystallisirbare Verbindungen (die krystallisirte Kaliverbin-

(1) Jahresber. f. 1854, 443. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 244; J. pr. Chem. LXV, 506. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 444 f.; f. 1853, 505 ff.; f. 1854, 580. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 242; Pharm. Centr. 1855, 215; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 490.

Caprylaldehyd. dung ergab sich = $C_{16}H_{18}O_2$, KO, 2 SO_2 + 2 HO; diese Verbindungen sind schwierig rein zu erhalten und lassen sich nicht unzersetzt umkrystallisiren), säuerte leicht an der Luft und ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_2$. — Bouis (1) fand, dafs das Ricinusöl oder die Ricinölsäure bei Einwirkung eines Alkalihydrats je nach den Umständen Caprylalkohol oder Caprylaldehyd geben kann. Bei raschem Erhitzen des Ricinusöls mit überschüssigem Aetzkali oder Aetznatron, so dafs das Alkali schmilzt, entsteht unter Wasserstoffentwickelung Caprylalkohol und im Rückstand bleibt fetts. Salz :



$$C_{36}H_{34}O_6 + 2(KO,HO) = C_{20}H_{16}K_2O_8 + C_{16}H_{18}O_2 + 2H$$

Ricinölsäure — Fetts. Kali — Caprylalkohol.

Wird hingegen sehr langsam und nicht über 225 bis 230° erhitzt, so entsteht auch Caprylaldehyd, und um so mehr sich von dem letzteren bildet, um so weniger Fettsäure ist in dem Rückstand enthalten. Auch bei der trockenen Destillation von ricinöls. Salzen, wenn diese gut getrocknet und in kleiner Menge erhitzt werden, entsteht Caprylaldehyd; es entwickelt sich dann kein Gas und in dem Rückstand ist eine andere Säure als Fettsäure enthalten. Nach Bouis geht die Zersetzung der Ricinölsäure unter den letzteren Umständen vor sich entsprechend der Gleichung:



$$C_{36}H_{34}O_6 = C_{16}H_{16}O_2 + C_{20}H_{18}O_4$$

Ricinölsäure — Caprylaldehyd — Neue Säure.

Das Caprylaldehyd läfst sich durch Verbindung mit zweifach-schwefligs. Alkalien, Auspressen der entstehenden krystallinischen Verbindung, Zerlegen derselben mittelst heifsen Wassers und Wiederholen dieser Operationen rein erhalten. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, bei 171° siedende Flüssigkeit von 0,818 spec. Gew. bei 19°, starkem Geruch und ätzendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen; es

(1) Compt. rend. XLI, 603; Arch. ph. nat. XXX, 340; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 34; J. pr. Chem. LXVII, 239; Pharm. Centr. 1855, 879.

brennt mit leuchtender, nicht rufsender Flamme. Es reducirt ammoniakalisches salpeters. Silber unter Bildung eines Silberspiegels, absorbirt nicht in der Kälte, aber rasch bei dem Erwärmen Sauerstoff, wird durch Salpetersäure lebhaft angegriffen, durch Kali zu einer braunen, zähen, nicht flüchtigen Substanz. Caprylaldehyd.

Bei der Destillation von 4 Pfund Gerste mit 6 Pfund Schwefelsäure die vorher mit 4 Pfund Wasser verdünnt war, um nach Emmet's (1) Verfahren Ameisensäure darzustellen, erhielt F. Beckmann (2) eine geringe Menge der schon früher als Nebenproduct bei dieser Operation beobachteten aufschwimmenden weifsen Substanz. Diese bildet unregelmäfsige krystallinische Blättchen, ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (die Lösung reagirt deutlich sauer), noch leichter löslich in Aether, schmilzt bei 60° und erstarrt bei 55°; sie verbindet sich mit Alkalien zu seifenartigen Salzen und treibt die Kohlensäure aus kohlens. Salzen aus. Ihre Zusammensetzung entsprach nahezu der Formel $C_{24}H_{24}O_4$, der Metallgehalt ihres Silbersalzes der Formel $AgO, C_{24}H_{23}O_3$. Beckmann bezeichnet diese Substanz als *Hordeïnsäure* und hält sie, wegen ihres von dem der Laurostearinsäure verschiedenen Schmelzpuncts, mit dieser nur für isomer (3). — Das aus der Gerste mittelst Aether ausgezogene Fett (ein an der Luft trocknendes, eigenthümlich riechendes Oel) gab nach der Verseifung und Zerlegung der Seife durch Salzsäure ein Gemenge von einer flüssigen und einer festen, bei 56°,5 schmelzenden und bei 48° erstarrenden Säure; letztere betrachtet Beckmann als von der Hordeïnsäure verschieden. Die aus dem Gerstenfett darge- Hordeïnsäure.

(1) Sill. Am. J. [1] XXXII, 140; Berzelius' Jahresber. XVIII, 275. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 52; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 881. — (3) A. Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XLVI, 227) macht darauf aufmerksam, dafs die, mit nur sehr geringen Mengen Substanz angestellten Versuche über die Hordeïnsäure die Eigenthümlichkeit der letzteren keineswegs aufser Zweifel setzen.

Hordeïnsäure. stellten Säuren gaben bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Hordeïnsäure; bei dieser Behandlung lieferte auch die mit Aether ausgezogene Gerste diese Säure nicht.

Stearinsäure. Bezüglich der Destillation der Stearinsäure hatte Chevreul (1) angegeben, sie gehe gröfstentheils unverändert über, unter theilweiser Zersetzung und Bildung von Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff; Redtenbacher (2), es bilden sich dabei Margarinsäure, Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoffe; Laurent und Gerhardt (3), dafs die Stearinsäure allerdings gröfstentheils unverändert überdestillirt werden könne. Heintz (4) erhielt bei der Destillation von reiner Stearinsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas folgende Resultate. Die gröfsere Menge des Uebergegangenen war eine feste Masse; aufserdem bildete sich ein wässeriges und ein (durch Temperaturerhöhung auf 150° von dem festen Destillat geschiedenes) öliges Destillat, nebst gasförmigen Producten, unter welchen Kohlensäure nachgewiesen wurde. Die wässerige Flüssigkeit enthielt Essigsäure und eine geringe Menge einer höheren Säure der Reihe $C_nH_nO_4$, wahrscheinlich Buttersäure. Das ölige Destillat ergab eine durch $C_{70}H_{70}O$ ausdrückbare Zusammensetzung; es wird von Heintz als eine Mischung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n und Ketonen $C_nH_nO_2$ betrachtet. Das feste Destillat wurde durch Behandlung mit Kalkhydrat und etwas Alkohol und Ausziehen der Kalkseife mittelst Aether von den nicht sauren Bestandtheilen befreit und aus dem Rückstand die fette Säure ($\frac{3}{4}$ des Gewichts der angewendeten Stearinsäure betragend) mittelst Salzsäure abgeschieden; durch einmaliges Umkrystallisiren der fetten Säure aus Alkohol wurde schon

(1) Recherches sur les corps gras, 25. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 54; Berzelius' Jahresber. XXI, 288. — (3) Jahresber. f. 1849, 341. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 272; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 5; J. pr. Chem. LXIV, 413; Pharm. Centr. 1855, 174; Instit. 1855, 285.

reine Stearinsäure erhalten, während in dem Alkohol neben der letzteren Säure noch geringe Mengen leichter schmelzbarer fetter Säuren gelöst blieben. Der in die ätherische Lösung übergegangene nicht saure Theil der festen Destillationsproducte enthielt einen bei 87°,5 schmelzenden, in kaltem Aether sehr schwer löslichen Körper (Stearon), eine gleichfalls feste aber leichter lösliche und leichter schmelzbare Substanz (beide in zu geringer Menge, als dafs sie der Elementaranalyse hätten unterworfen werden können) und flüssige ölartige Stoffe. Bei der fractionirten Destillation der letzteren (der Siedepunct stieg von 270 bis über 309°) wurden Destillate erhalten, die um so leichter in der Kälte feste Substanzen absetzten, bei je höherer Temperatur sie übergegangen waren; das letzte Destillat enthielt nur noch 0,8 bis 0,9 pC. Sauerstoff, und Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten, und Heintz betrachtet auch es als eine Mischung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n und Ketonen $C_nH_nO_2$. — Der Rückstand von der Destillation der Stearinsäure enthielt nur noch Spuren saurer Substanzen; er bestand wesentlich aus denselben Substanzen, welche sich in dem nicht sauren Theil des Destillats vorgefunden hatten. Von dem in kaltem Aether schwerlöslichen und schwer schmelzbaren Körper enthielt er eine hinreichende Menge, dafs derselbe analysirt werden konnte; dieser Körper, welcher aus heifsem Aether umkrystallisirt den Schmelzpunct 86°,5 zeigte, ergab die Zusammensetzung des Stearons, $C_{35}H_{35}O$ oder $C_{70}H_{70}O_2$. — Heintz zieht aus diesen Versuchen die Schlufsfolgerung, dafs bei der Destillation der Stearinsäure, während der gröfste Theil derselben unverändert übergeht, ein anderer Theil nach zwei verschiedenen Weisen zersetzt wird, indem einerseits sich niedrigere Säuren $C_nH_nO_4$ unter Abscheidung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n bilden ($C_{36}H_{36}O_4 = C_nH_nO_4 + C_{36-n}H_{36-n}$), anderntheils Kohlensäure, Wasser und Stearon entstehen ($C_{36}H_{36}O_4 = CO_2 + HO + C_{35}H_{35}O$), welches letztere sich bei der Destillation wiederum theil- Stearinsäure.

Stearinsäure. weise zu Kohlenwasserstoffen und niedrigeren Ketonen zersetzt ($C_{35}H_{35}O = C_nH_nO + C_{35-n}H_{35-n}$).

Heintz (1) hat auch die Destillationsproducte des stearins. Kalks untersucht. Das hierbei sich bildende feste Destillationsproduct hatte Bussy (2) als das Stearon und aus der wasserfrei gedachten Stearinsäure durch Austreten der Elemente der Kohlensäure gebildet betrachtet; Rowney (3) hingegen hatte das feste Product von der Destillation der käuflichen Stearinsäure mit Kalk als $C_{28}H_{28}O$ betrachtet und als Stearen bezeichnet. Heintz erhielt bei der trockenen Destillation eines Gemenges von reiner Stearinsäure mit Kalkhydrat und bei der von stearins. Kalk (durch Fällen einer Lösung von Stearinsäure in heifsem wässerigem Ammoniak mittelst Chlorcalcium erhalten) dieselben Resultate; es bildete sich eine nicht sehr bedeutende Menge gasförmiger Producte, im Wesentlichen Kohlenwasserstoffe C_nH_n (Grubengas entsteht, wenn bei sehr hoch gesteigerter Temperatur jene Kohlenwasserstoffe sich unter Abscheidung von Kohle zersetzen), Wasser (welches nicht sauer reagirte) und ein anfangs flüssiges, dann fast farblos und krystallinisch erstarrendes Product. Letzteres bestand hauptsächlich aus Stearon, nebst anderen, durch Zersetzung des Stearons entstandenen Ketonen. Das Stearon wurde durch mehrfaches Auskochen des festen Destillationsproducts mit Alkohol (4) (rascher durch Auskochen mit Aether, Filtriren der erkalteten Lösung, und Wiederholung dieser Operation mit dem ungelöst gebliebenen Rückstand) als ein bei 87°,8 schmelzender, selbst in

(1) Pogg. Ann. XCVI, 65; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 385; J. pr. Chem. LXVI, 121; Pharm. Centr. 1855, 591; Instit. 1855, 432. — (2) Ann. ch. phys. [2] LIII, 398; Berzelius' Jahresber. XIV, 355. — (3) Jahresber. f. 1853, 440. — (4) In alkoholische Lösung ging hierbei eine Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten, aber mehr Sauerstoff als das Stearon, enthaltende Substanz, wohl eine Mischung von Ketonen niedrigerer Glieder der Säurereihe $C_nH_nO_4$.

kochendem Aether schwer löslicher und aus dieser Lösung in zarten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender, in Wasser unlöslicher, in Alkohol selbst bei dem Kochen nur wenig löslicher Körper von der Zusammensetzung $C_{35}H_{35}O$ oder $C_{70}H_{70}O_2$ rein erhalten; es erwies sich mit dem bei der Destillation der freien Stearinsäure erhaltenen (vgl. S. 515) als identisch. Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf geschmolzenes Stearon bildete sich unter Bromwasserstoffentwickelung eine rothe ölige, bei dem Schütteln mit Wasser fest werdende Substanz, welche, durch Waschen mit ammoniakalischem Wasser und dann mit kaltem Alkohol und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, deutliche blätterige, bei 72° schmelzende, in kaltem Aether ziemlich leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_{35}H_{34}BrO$ oder $C_{70}H_{68}Br_2O_2$ ergab. Bei stärkerer Einwirkung eines Ueberschusses von Brom scheint ein an Brom reicheres, sehr leicht schmelzbares Substitutionsproduct zu entstehen. — Die Zersetzung des stearins. Kalks durch trockene Destillation läfst sich also im Wesentlichen durch das Schema $CaO, C_{36}H_{35}O_3 = CaO, CO_2 + C_{35}H_{35}O$ ausdrücken, die secundäre Zersetzung des Stearons durch $C_{35}H_{35}O = C_nH_nO + C_{35-n}H_{35-n}$. Stearinsäure.

C. M. Wetherill (1) hat Untersuchungen angestellt über das s. g. Adipocire oder Fettwachs, das nach der Verwesung von Thierkörpern in feuchtem Boden sich findende Fett. Er stellt die historischen Notizen über diesen Gegenstand zusammen und theilt die Resultate eigener Versuche mit. In dem Fett aus den Ueberresten von Schafen, die 10 Jahre früher in feuchtem Boden verscharrt worden waren, fand er 94,2 pC. feste fette Säuren nebst etwas Oelsäure und kohliger Substanz, 2,3 pC. membranöse Substanz und Zellgewebe, 3,5 Asche und Verunreinigungen; Fett aus verwesten Thierkörpern.

(1) Transactions of the American Philosophical Society XI; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 26.

Fett aus verwesten Thierkörpern. die Masse enthielt kein Ammoniak, auch kein Glycerin und kein Cholesterin. In der Fettmasse aus den Ueberresten eines vor 15 Jahren begrabenen Mannes fand er 97,8 pC. fette Säuren, färbende Substanz und Wasser neben 2,2 pC. organischem Gewebe; in der Fettmasse aus den Ueberresten eines vor 6 Jahren begrabenen Mannes 97,3 pC. fette Säuren, färbende Substanz und Wasser neben 2,7 pC. organischem Gewebe; auch in diesen Fettmassen liefs sich weder Ammoniak noch Glycerin noch Cholesterin auffinden; unter den festen fetten Säuren wurde Palmitinsäure nachgewiesen. Die untersuchten Fettmassen aus menschlichen Leichnamen waren in einem sehr feuchten Boden gefunden; viele der hier begrabenen Leichname zeigten sich mehr oder weniger in Adipocire verwandelt, und diese hatten alle dicken Personen angehört. In fossilem Adipocire, von einem Knochen des *Bison Americanus*, fand Wetherill 86,31 pC. fette Säuren nebst etwas färbender Substanz, 10,10 Kalk nebst einer Spur von phosphors. Salz, 3,59 flockige organische Substanz; er betrachtet diese Masse als ein Gemenge von stearins., margarins. und palmitins. Kalk. Wetherill stellte noch weitere Versuche über die Bildung des Adipocire's an, indem er thierische Substanzen in Wasser faulen liefs und die Veränderungen von Muskelfleisch, welches in fortwährend feucht erhaltenem Boden verscharrt war, von Zeit zu Zeit beobachtete. Nur unter den letzteren Umständen wurde die Bildung einer adipocireartigen Substanz beobachtet. Wetherill ist der Ansicht, das Adipocire werde nicht (wie manchmal behauptet worden) aus den s. g. Proteïnbestandtheilen des Thierkörpers gebildet, sondern es sei das schon ursprünglich in dem Thierkörper enthaltene Fett, welches, wenn in feuchtem Boden die Zersetzungsproducte der anderen Bestandtheile des Körpers weggeführt sind, in der Art verändert zurückbleibt, dafs sein Gehalt an Glycerin und die meiste Oelsäure zersetzt sind.

Maskelyne (1) hat das aus den Früchten von *Stillingia sebifera* gewonnene Fett, den s. g. chinesischen Pflanzentalg, untersucht (2). Er fand in diesem Fett (abgesehen von einer sehr geringen Menge einer flüchtigen fetten Säure, welche theilweise im freien Zustand darin enthalten zu sein scheint) von Säuren nur Palmitinsäure (3) und Oelsäure; auch durch fractionirte Fällung der durch Verseifung daraus gewonnenen Säuren konnte keine andere Säure, als die genannten, erhalten werden. Für die feste Säure wurden durch genaue Untersuchungen der Säure selbst und ihrer Salze die Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$ der Palmitinsäure nachgewiesen. Wir heben hier nur hervor, dafs Maskelyne die reine Palmitinsäure (aus diesem Pflanzentalg sowohl als auch aus Palmöl dargestellt) ohne Zersetzung destillirbar fand, und dafs er auch, durch Destillation der Säure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an Kalk und öfteres Umkrystallisiren des Products aus Alkohol, das *Palmiton* als eine bei 84° schmelzende, bei 80° erstarrende, in perlglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $C_{62}H_{62}O_2$ darstellte. Für die in dem Pflanzentalg enthaltene Oelsäure wurde die Identität mit der gewöhnlichen Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ nachgewiesen. Nach der Zusammensetzung des ganzen Pflanzentalgs schliefst Maskelyne, dafs derselbe auf 1 Aeq. Oleïn 4 Aeq. Palmitin enthalte. — Das reine *Palmitin* wurde durch Einwirkung einer Mischung von Alkohol und Aether auf den Pflanzentalg, Auspressen, oft wiederholtes Umkrystallisiren des ungelöst Gebliebenen aus einer solchen Mischung und dann aus Aether dargestellt; das so erhaltene, kleine perlglänzende Krystalle bildende Palmitin zeigte bei dem Er- Chinesischer Pflanzentalg.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 1; J. pr. Chem. LXV, 287; Pharm. Centr. 1855, 417. — (2) Frühere Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1849, 344; f. 1850, 404. — (3) Die Existenz der von Borck (Jahresber. f. 1850, 405) darin angenommenen *Stillistearinsäure* war schon von Heintz (Jahresber. f. 1854, 459) bezweifelt worden.

Chinesischer Pflanzentalg.

wärmen vorübergehendes Schmelzen bei 50°,5, dann wieder Erstarren, und dauerndes Schmelzen bei 66°,5; es erstarrte nachher bei 49°. Da bei der Verseifung des Pflanzentalgs zuerst vorzugsweise das Oleïn zerlegt wird, so läfst sich auch hierauf ein Verfahren zur Darstellung von reinem Palmitin gründen, indem man den Pflanzentalg mit nur wenig wässerigem Kali kocht, und das unzerlegt gebliebene Palmitin öfters umschmilzt und mit heifsem Wasser auszieht, und dann wiederholt umkrystallisirt. Die Zusammensetzung des als rein betrachteten Palmitins entsprach der Formel $C_{35}H_{33}O_4 = C_3H_2O, C_{32}H_{31}O_3$.

Mafurra-Talg.

Pimentel und Bouis (1) haben einige Angaben gemacht über den s. g. Mafurra-Talg, welcher aus den (die Gröfse einer kleinen Cacaobohne erreichenden) Kernen einer in Mozambique wachsenden Pflanze durch Auskochen mit Wasser erhalten wird. Aether oder Benzol entzieht den geschälten Kernen 65 pC. Fett. Der gelbliche, wie Cacaobutter riechende Mafurra-Talg ist schwerer schmelzbar als gewöhnlicher Talg, löst sich nur wenig in siedendem Alkohol, leicht in Aether; er besteht aus Oleïn und Palmitin; das durch Verseifung und Zersetzung der Seife erhaltene Gemenge von Oelsäure und Palmitinsäure enthält 55 pC. der letzteren.

Erdnufsöl.

In dem aus den Früchten von *Arachis hypogaea* L. gewonnenen Erdnufsöl hatte Göfsmann (2) früher schon eine neue Säure aus der Reihe $C_nH_nO_4$, die Arachinsäure $C_{40}H_{40}O_4$, nachgewiesen; er hat jetzt gemeinschaftlich mit Scheven (3) darin auch noch eine neue, der s. g. Oelsäurereihe $C_nH_{n-2}O_4$ angehörende Säure $C_{32}H_{30}O_4$ gefunden, welche als *Hypogäsäure* bezeichnet wurde. Zur Dar-

(1) Compt. rend. XLI, 703; J. pr. Chem. LXVII, 286; Pharm. Centr. 1855, 883; Dingl. pol. J. CXXXIX, 308; Chem. Gaz. 1855, 470. — (2) Jahresber. f. 1853, 442. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 230; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 88; Pharm. Centr. 1855, 568; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 279; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 280.

stellung derselben wurde das Erdnufsöl verseift, die aus der Seife ausgeschiedenen Säuren durch mehrmaliges Umschmelzen in Wasser gereinigt, in Alkohol gelöst, die Lösung mit essigs. Magnesia und Ammoniak gefällt, das Filtrat mit überschüssigem alkoholischem essigs. Bleioxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt, der Niederschlag nach einigen Tagen von der Flüssigkeit getrennt, durch Pressen möglichst rasch getrocknet und in einem gut verschlossenen Cylinder mit Aether vollständig ausgezogen, die ätherische Lösung des Bleisalzes bei möglichstem Luftabschlufs mit schwach überschüssiger verdünnter Salzsäure zersetzt, die vom Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit mehrmals mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, die ätherische Lösung der Oelsäure von der wässerigen Schichte getrennt, der gröfsere Theil des Aethers von ihr vorsichtig abdestillirt und der Rückstand einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, wo die Säure etwas gelblich gefärbt auskrystallisirte, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weifsen nadelförmigen Massen erhalten wurde. (Auch aus der, theilweise oxydirte Säure enthaltenden rückständigen Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur zu einer gelblichen krystallinischen Masse erstarrte, liefs sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Säure erhalten.) Die so dargestellte Hypogäsäure $C_{32}H_{30}O_4$ bildet farblose nadelförmige Aggregate, schmilzt bei 34 bis 35°, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, verseift sich schon in der Kälte ziemlich leicht; sie wird durch Einflufs der Luft gelblich bis röthlich, ranzig riechend, sauer reagirend, und krystallisirt alsdann sehr schwierig nur bei strenger Kälte. Durch Lösen der Säure in Alkohol, Sättigen der Lösung mit trockenem Ammoniakgas und Mischen dieser Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kupferoxyd wurde das Kupfersalz als eine bei stärkerer Abkühlung sich körnig-krystallinisch abscheidende blaue Verbindung erhalten, die vorsichtig rasch getrocknet unverändert blieb, sich in Alkohol leicht löste, bei 75° zusammensinterte und ceratartig wurde; bei 100° getrocknet

Erdnufsöl. ergab sie die Zusammensetzung $CuO, C_{32}H_{29}O_3$. Bei dem Versetzen einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung der Oelsäure mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Baryt entstand sogleich ein weifser körniger, bei dem Erwärmen sich gröfstentheils lösender Niederschlag, und bei dem Erkalten schied sich ein körnig-krystallinisches Salz $BaO, C_{32}H_{29}O_3$ aus. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas, Lösen der ausgeschiedenen Aethylverbindung in Alkohol und nochmaliges Sättigen mit salzs. Gas, Reinigen der ausgeschiedenen Verbindung mittelst Wasser und Behandeln mit kleinen Mengen Alkohol (zur Beseitigung etwa beigemengter freier Säure) und Trocknen bei 100 bis 120° in einem Strom von Kohlensäure wurde das hypogäs. Aethyloxyd $C_4H_5O, C_{32}H_{29}O_3$ als eine gelbliche, geruchlose, nicht flüchtige Flüssigkeit erhalten, die schwerer als Alkohol, leichter als Wasser, unlöslich in Wasser und sehr schwerlöslich in Alkohol ist. — Eine andere Oelsäure, als die Hypogäsäure, war in dem Erdnufsöl nicht aufzufinden.

Ricinusöl. Bouis (1) hat seine bisher nur bruchstückweise bekannt gemachten Untersuchungen über das Ricinusöl und den daraus zu gewinnenden Caprylalkohol jetzt vollständig veröffentlicht. Wir stellen hier zusammen, was dem in den früheren Jahresberichten bereits Mitgetheilten zur Ergänzung gereicht.

Das spec. Gew. des Ricinusöls fand Bouis bei verschiedenen Sorten = 0,960 bei 19°; ein Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, liefs sich für dieses Oel nicht nachweisen.

Die bei der Destillation des Ricinusöls gewöhnlich rückständig bleibende, schwammartige elastische gelbe Substanz (2) fand Bouis nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol der Formel $C_{36}H_{32}O_6$ entsprechend zusam-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 77; im Ausz. J. pharm. [3] XXVIII, 118. 199. — (2) Vgl. Staněk's Untersuchung im Jahresber. f. 1854, 464.

mengesetzt; die mittelst Kali oder Ammoniak verseifte Substanz gab mit Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag, dessen Barytgehalt der Formel $C_{36}H_{31}BaO_6$ entsprach. Die Bildung dieser Substanz und das damit verbundene Aufblähen bei der Destillation des Ricinusöls läfst sich indessen nach Bouis durch sehr vorsichtiges Erwärmen vermeiden, und es lasse sich dann das Ricinusöl vollständig überdestilliren; unter den Destillationsproducten sei alsdann Kohlenwasserstoff in gröfserer und Oenanthól in geringerer Menge enthalten, als wenn das Ricinusöl zum Aufblähen erhitzt worden war. Ricinusöl.

Wie Saalmüller (1) konnte auch Bouis eine Veränderung des Ricinusöls durch schweflige Säure nicht wahrnehmen. — Die durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Ricinusöl entstehende feste Masse, welche Boudet als *Palmin*, Gerhardt als *Ricinelaïdin* bezeichnete, schmilzt nach Bouis, durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 45°; nach dem Schmelzen bleibt sie lange taigig. Für die durch Verseifung dieser festen Masse gebildete *Palminsäure* oder *Ricinelaïdinsäure* hatte Playfair (2) die Formel $C_{34}H_{33}O_6$ gegeben; Gerhardt (3) und Rowney (4) hatten vermuthet, dafs diese Säure mit der Ricinölsäure $C_{36}H_{34}O_6$ isomer sei. Bouis fand diefs bestätigt, für die (bei 50° schmelzende, bei 48°,5 erstarrende) Palmin- oder Ricinelaïdinsäure die Zusammensetzung $C_{36}H_{34}O_6$, für ihr Silbersalz die Zusammensetzung $C_{36}H_{33}AgO_6$; die Zusammensetzung des Palmins oder Ricinelaïdins fand er entsprechend der Formel $C_{78}H_{72}O_{14} = 2\ C_{36}H_{34}O_6 + C_6H_8O_6 - 4\ HO$. — Bei der Destillation des Palmins oder Ricinelaïdins geht eine schwarze oder röthliche Flüssigkeit über und es hinterbleibt ein schwarzer, schwammartiger, elastischer, sich

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 563 f. — (2) Phil. Mag. [3] XXIX, 475; Ann. Ch. Pharm. LX, 322. — (3) Traité de chimie organique II, 767. — (4) Jahresber. f. 1854, 465.

Ricinusöl. stark aufblähender Rückstand (bei sehr vorsichtigem Erwärmen bildet sich weniger von dem letzteren, aber statt dessen ein geringer kohliger Rückstand, und viel Acroleïn und Kohlenwasserstoffe gehen dann über); läfst man durch das zuerst übergegangene Destillat Wasserdämpfe streichen, so verflüchtigt sich mit diesen Oenanthol und eine nicht flüchtige Säure (mit 73,8 pC. Kohlenstoff und 11,2 pC. Wasserstoff) bleibt zurück. Für das *Oenanthol* $C_{14}H_{14}O_2$ hat Bouis dem schon früher Bekannten Nichts Wesentliches hinzugefügt; das spec. Gew. fand er = 0,827 bei 17°, den Siedepunct bei 155 bis 156°. Bei wiederholter Destillation über wasserfreie Phosphorsäure werde das Oenanthol zu Oenanthylen $C_{14}H_{14}$, einer bei ungefähr 50° siedenden Flüssigkeit von geringerem spec. Gew. als das des Wassers. Die bei Einwirkung von Aetzkali auf Oenanthol neben önanthyls. Kali sich bildende flüchtige Flüssigkeit (1) hält Bouis für einen Kohlenwasserstoff; in der durch zweimalige Destillation von Oenanthol über Aetzkali erhaltenen Flüssigkeit fand er 83,7 pC. Kohlenstoff und 14,4 pC. Wasserstoff.

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Ricinusöl heftig ein; die überdestillirende Flüssigkeit enthält Blausäure und Oenanthylsäure. Wird die Einwirkung durch Erwärmen beschleunigt, so entsteht eine gröfsere Menge Oenanthylsäure und im Rückstand in der Retorte findet sich Korksäure. Geht die Einwirkung hingegen langsam vor sich, so bildet sich mehr Blausäure, und ehe der Rückstand in der Retorte zu Korksäure wird, bilden sich in ihm farrenkrautähnliche harte Krystalle, die in Wasser und in Alkohol nur wenig löslich sind und von Bouis als eine Nitrosäure $C_{14}H_{17}(NO_4)_3O_{20}$ betrachtet werden.

Hinsichtlich der festen Säure im Ricinusöl führt Bouis nur das früher von Anderen Angegebene (2) an; hinsicht-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 565. 567. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 562. 564.

lich der flüssigen Säure in demselben, der Ricinölsäure, bestätigte er die Formel $C_{36}H_{34}O_6$. Ricinusöl

Bezüglich der Einwirkung von Ammoniak auf Ricinusöl und das dann entstehende *Ricinolamid* können wir auf das schon früher (1) Mitgetheilte verweisen; auch das jetzt von Bouis über die Einwirkung der Alkalien auf Ricinusöl und über den *Caprylalkohol* $C_{16}H_{18}O_2$ ausführlicher Veröffentlichte enthält hauptsächlich das schon früher (2) auszugsweise Angegebene. Wir fügen diesen Angaben hier noch folgende hinzu. Bei dem Kochen von Caprylalkohol mit Salpetersäure bilden sich Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$, wie es scheint von der Buttersäure $C_8H_8O_4$ bis zu der Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$. Bei lange (zuletzt im Sonnenlicht) fortgesetztem Einleiten von Chlorgas in Caprylalkohol entsteht zuletzt eine schwere zähe weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, nach Bouis $C_{16}H_{11}Cl_5O_2$. — Bezüglich des *Caprylens* $C_{16}H_{16}$ (3) giebt Bouis noch an, dafs es durch Einwirkung von Chlorgas (zuletzt im Sonnenlicht) zu einer zähen schweren Flüssigkeit $C_{16}H_{11}Cl_5$ wird. Mit verdünnter Salpetersäure (concentrirte Säure bringt mit Caprylen eine äufserst heftige Reaction hervor) mischt sich das Caprylen bei dem Erwärmen, und bei dem Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten (4), deren obere eine Mischung von $C_{16}H_{15}(NO_4)$ und $C_{16}H_{14}(NO_4)_2$ ist. Durch Behandlung dieser Mischung mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Verbindung $C_{16}H_{14}(NO_4)_2$ rein erhalten. Wird dieselbe erhitzt, so zeigt sie von 100° an einen stets steigenden Siedepunct und bei 200° wird die vor sich gehende Zersetzung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und

(1) Jahresber. f. 1852, 444 f. — (2) Jahresber. f. 1852, 445; f. 1854, 580 ff. Vgl. auch S. 511 f. dieses Jahresber. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 581 f. — (4) Aus der untern Schichte scheiden sich manchmal prismatische Krystalle einer nicht genauer bestimmten Säure ab.

Ricinusöl. Entweichen salpetriger Dämpfe stürmisch; das hierbei Uebergehende ist (nur der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde bestimmt) $C_{16}H_{15}(NO_4)$. — Das *Jodcapryl* $C_{16}H_{17}J$ hat das spec. Gew. 1,310 bei 16° und siedet bei 210° während es sich durch frei werdendes Jod roth färbt; in alkoholischer Lösung wird es durch die weingeistige Lösung eines Silbersalzes sogleich unter Bildung von Jodsilber zersetzt. Langsamer wird unter diesen Umständen das Bromcapryl zersetzt, während das Chlorcapryl unter denselben keine Einwirkung auf die Silbersalze äufsert. Durch eine solche Zersetzung von Jodcapryl mittelst salpeters. Silberoxyds wurde das *salpeters. Capryloxyd* erhalten, welches sich aus seiner alkoholischen Lösung als eine ölartige Flüssigkeit abscheiden läfst, die angenehm riecht, brennbar ist, bei 80° ins Sieden kommt, aber unter steigendem Siedepunct und Schwärzung sich zersetzt. Für das *essigs. Capryloxyd* giebt Bouis jetzt den Siedepunct zu 193° an. *Schwefelcapryl* $C_{16}H_{17}S$ oder $C_{32}H_{34}S_2$ scheidet sich bei dem Erwärmen von Jodcapryl und Einfach-Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung als eine ölige Flüssigkeit aus. — *Capryläther* war durch Einwirkung von Chlorcapryl auf die aus dem Caprylalkohol und Natrium sich bildende Verbindung $C_{16}H_{17}NaO_2$ nicht im reineren Zustande zu erhalten. — Bezüglich des *Caprylamins* $C_{16}H_{19}N$ hat Bouis dem schon früher bekannt Gewordenen (1) nur wenig Neues hinzugefügt; den Siedepunct fand er gegen 175°; er erhielt ein Golddoppelsalz, welches sich bei Mischung concentrirter Lösungen von salzs. Caprylamin und Goldchlorid sogleich in gelben glänzenden Blättchen $C_{16}H_{19}N, HCl + AuCl_3$ ausscheidet, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und noch unter 100° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt. — Bezüglich der Einwirkung von Natrium auf Chlorcapryl verweisen wir auf das im vorhergehenden Jahresbericht, S. 583 Mitgetheilte.

(1) Jahresber. f. 1854, 484 f.

Heintz (1) hat seine Untersuchungen über die Fette und die daraus darstellbaren Substanzen zusammengestellt; die Resultate dieser Untersuchungen sind in den früheren Theilen dieses Jahresberichts und in dem vorliegenden bereits besprochen. Fette im Allgemeinen.

G. Wilson (2) hat eine kurze Mittheilung gemacht über die Zerlegung der neutralen Fette mittelst Wasserdampfs (3). Läfst man in der Hitze (je nach der Natur der Fette ist die zur Zerlegung nöthige Temperatur verschieden, die indefs 300° nie übersteigt) in einem Destillationsapparat Wasserdampf zu einem Fett treten, so gehen Glycerin und freie fette Säuren über und bilden in der Vorlage gesonderte Schichten. Tilghman (4) hat einen Apparat beschrieben, in welchem die Fette durch Wasser bei erhöhter Temperatur unter hohem Druck zersetzt werden.

Berthelot (5) untersuchte die Veränderungen, welche neutrale Fette in Berührung mit der Luft erleiden; er wendete zu dieser Untersuchung hauptsächlich die künstlich dargestellten Verbindungen von Glycerin mit Säuren (6) an. In unvollständig verschlossenen Gefäfsen wurden die künstlich dargestellten Oleïn-Arten im Laufe einiger Wochen sauer, ebenso die Valerin-Arten (unter Annahme des Geruchs nach Valeriansäure), Butyrin-Arten, Acetin-Arten und das Benzoïcin. — Bei Versuchen, wo Fett mit reinem Sauerstoffgas zusammengebracht wurde, ergab sich Folgendes. Natürliches Oleïn absorbirte in 2½ Monaten im Dunkeln 6 pC. seines Gewichts an Sauerstoff, bei Gegenwart von Messingfeile oder Bleioxyd im Hellen 8 pC.; Oelsäureäther absorbirte im Dunkeln nur 1 pC. Sauerstoff,

(1) J. pr. Chem. LXVI, 1. — (2) London R. Soc. Proc. VII, 182; Phil. Mag. [4] IX, 235. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 406. — (4) Pharm. J. Trans. XIV, 327; nach Bull. de la Soc. d'encouragement, Août 1855, 476 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 122. — (5) J. pharm. [3] XXVII, 96; J. pr. Chem. LXV, 309; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 570; Pharm. Centr. 1855, 323. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 451 ff.; f. 1854, 448 ff.

Fette im Allgemeinen. bei Gegenwart von Messingfeile etwas mehr. Die Valerin-Arten absorbirten während 2¼ Monaten in feuchtem Sauerstoffgas nur sehr geringe Mengen des letzteren; bei Gegenwart von Messingfeile betrug die Menge des absorbirten Sauerstoffs 2 pC. vom Gewicht des künstlichen Fetts. Die Butyrin-Arten absorbirten in derselben Zeit in feuchtem Sauerstoff keine bemerkbare Menge desselben, auch nicht bei Gegenwart von Messingfeile oder Bleioxyd; ebenso verhielt sich der Buttersäureäther, obgleich auch dieser bei dem Aufbewahren sauer wird. Diacetin absorbirte in 2¼ Monaten im Dunkeln 1 pC., bei Gegenwart von Messingfeile 5 pC. Sauerstoff; Essigsäureäther verhielt sich ebenso. Benzoycin, und ebenso Benzoësäureäther, absorbirte in derselben Zeit keine bemerkbare Menge Sauerstoff. Es können also einzelne Fettarten, wie auch die entsprechenden Aether, sauer werden, ohne dafs diefs auf Oxydation beruht; die Feuchtigkeit der Luft scheint dieses Sauerwerden zu bedingen. — Wasser bewirkt bei erhöhter Temperatur eine Zerlegung der neutralen Fette. Wird 1,3 Grm. natürliches Oleïn mit 1 Grm. Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen während 6 Stunden auf 220 bis 225° erhitzt, so zerlegt es sich gröfstentheils zu Oelsäure und Glycerin; derselbe Erfolg zeigte sich bei Versuchen mit Dibutyrin; aus Divalerin wurde bei 63 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° etwas freie Valeriansäure gebildet.

Pelouze (1) untersuchte die Zerlegung der Oele durch die Substanzen, welche mit ihnen zusammen in Samenkörnern vorkommen. Werden ölhaltende Samen zerrieben, so dafs die Zellen zerbrechen und die in ihnen enthaltenen Substanzen zur Berührung gebracht werden, so

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 319; Compt. rend. XL, 605; Instit. 1855, 107; J. pharm. [3] XXVII, 321; J. pr. Chem. LXV, 300; Dingl. pol. J. CXXXVI, 62; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 562; Pharm. Centr. 1855, 321; Chem. Gaz. 1855, 161.

zersetzt sich das Oel allmälig und fette Säuren (1) und Glycerin werden frei. Das aus solchen Samen sofort ausgepreſste oder mittelst Aether ausgezogene Oel enthält keine freie Säure, aber das nach dem Zerstampfen längere Zeit aufbewahrte Samenmehl giebt Oel, welches erhebliche Mengen freier Säuren und Glycerin enthält. (Zerstampfte Nüsse gaben, bei 10 bis 25°, nach 5 Tagen ein Oel mit 9, nach 8 Tagen ein Oel mit 15 pC. freien fetten Säuren; das Oel aus Sesam enthielt nach 8 Tagen dargestellt 6 pC., nach 1 Monat dargestellt 17,5, nach 3 Monaten dargestellt 47,5 pC. freie Säuren; das Oel von Mohn zeigte ein ähnliches Verhalten; Oel von süſsen Mandeln nach 3 Wochen dargestellt enthielt 3,5, Erdnuſsöl nach 1 Monat 6,3, nach 3 Monaten 14 pC. freie Säure; Leinsamen und Rapssamen gaben nach 3 Wochen ein Oel mit 5 bis 6 pC. freier Säure.) Die Zersetzung des neutralen Oels scheint nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Menge des zerkleinerten Samens abhängig zu sein. Eine vollständige Zersetzung des Oels wurde nie beobachtet; die gröſste Menge freier Säuren (85 bis 90 pC.) fand sich in dem Oel von zerstoſsenem Mohnsamen, welcher 4 Monate lang gestanden hatte. Die Preſskuchen, welche bei dem Auspressen ölhaltiger Samen erhalten werden, enthalten stets freie fette Säure, und nach längerer Aufbewahrung nur noch diese und kein neutrales Oel mehr. Wird das Mehl solcher Samen mit Wasser angerührt, so kommt die Masse nach einigen Tagen in Fäulniſs, unter Entwickelung eines stinkenden ammoniakalischen Geruchs; die die Zersetzung des neutralen Oels einleitende Substanz (welche für sich darzustellen vergeblich versucht wurde) scheint hierbei zerstört zu werden, sofern unter diesen Umständen weniger

Fette im Allgemeinen.

(1) Pelouze will später mittheilen, wie er die mit neutralem Oel gemischten fetten Säuren quantitativ bestimmt; er macht darauf aufmerksam, daſs die Gegenwart freier fetter Säuren die Löslichkeit der neutralen Oele in Alkohol sehr befördert.

Fette im Allgemeinen.

freie Säure entsteht, als im trocken aufbewahrten Samenmehl. — Pelouze bemerkt noch, dafs der in Nüssen, Haselnüssen, süfsen und bittern Mandeln enthaltene Zucker mit dem Rohrzucker identisch ist (1), und dafs diese Kerne keine Spur Glucose enthalten; der gröfste Theil des Zuckers bleibt bei dem Auspressen des Oels in dem Rückstand. — Bezüglich der Verseifung bespricht er, dafs Kalkmilch dieselbe besser bewirke als Kali- oder Natronlösung, weil sich erstere mit dem Fett leichter mische, und dafs die Verseifung bei dem Kochen der Mischung alkoholischer Lösungen von Fett und von Aetzkali augenblicklich vor sich geht. Er bespricht weiter, dafs die Rückstände von der Reinigung des Oels mittelst Schwefelsäure nicht unreines Oel, sondern gepaarte Schwefelsäuren sind, und einige Folgerungen aus seiner Wahrnehmung der Zersetzung neutraler Oele durch die sie in den Samen begleitenden Pflanzenstoffe (z. B. dafs sich in dem Leinsamenmehl und in der Mandelmilch bald freie fette Säuren bilden).

Chevreul (2) hat an frühere Wahrnehmungen, die er über das Freiwerden von Säuren aus neutralem Pflanzenfett und Vereinigung dieser Säuren mit unorganischen Basen machte, erinnert.

Pelouze (3) hat ferner die Verseifung der Fette durch Seifen untersucht. Veranlassung dazu bot die von Milly gemachte Wahrnehmung, dafs zur Verseifung von 100 Th. Fett 4 Th. Kalk genügen, wenn man die Einwirkung des Kalks und Wassers auf das Fett bei hoher (einer Spannkraft des Wasserdampfs von 5 bis 6 Atmosphären entsprechenden) Temperatur während einiger Stunden vor sich gehen läfst. Pelouze fand, dafs bei dreistündigem Er-

(1) Nach Pelouze enthalten süfse Mandeln 10, Wallnüsse 12,5 und Haselnüsse 15 pC. Zucker. — (2) Compt. rend. XL, 611; Instit. 1855, 108; J. pharm. [3] XXVII, 328; J. pr. Chem. LXV, 307. — (3) Compt. rend. XLI, 973; Instit. 1855, 426; J. pharm. [3] XXIX, 91; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 422; Chem. Centr. 1856, 1.

hitzen von (durch Fällung einer Lösung von gewöhnlicher Seife mittelst Chlorcalcium erhaltener) Kalkseife mit einem gleichen Gewicht Wasser und 40 pC. Olivenöl in einem Papin'schen Topf auf 155 bis 165° das Oel vollständig zersetzt wird, indem das Wasser dann Glycerin enthält und das darin unlösliche Product nach dem Ausziehen mit verdünnter Säure nur freie fette Säuren liefert. Als Natronseife mit einem gleichen Gewicht Wasser und ¼ ihres Gewichts an Olivenöl in derselben Weise erhitzt wurde, trat gleichfalls vollständige Zersetzung des Oels ein. Wasser für sich wirkt auf das Oel bei 165° noch nicht zersetzend ein. Pelouze ist der Ansicht, bei der letzteren Temperatur zerlege das Wasser die neutrale Seife in eine an Säure sehr reiche und eine sehr basische Verbindung, welche letztere dann auf eine neue Quantität des neutralen Fetts zersetzend einwirke; bei der Verseifung von Fett durch sehr wenig Basis träten alsdann verschiedene Phasen ein, Bildung neutraler Seife, Zersetzung derselben, Bildung einer neuen Menge neutraler Seife u. s. w., bis zuletzt alles Fett in eine Seife, die sehr überschüssige Säure enthält, verwandelt ist.

Fette im Allgemeinen.

Einwirkung von Ammoniak auf Oele u. Fette.

Rowney (1) hat seine bereits im vorhergehenden Jahresbericht, S. 465, erwähnten Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele und Fette jetzt vollständiger mitgetheilt. Er mengte 1 Vol. der fetten Substanz, 2 Vol. Alkohol und 4 Vol. concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit in einem Glasgefäfs, welches durch das Gemenge zur Hälfte angefüllt wurde, und liefs es gut verschlossen längere Zeit unter wiederholtem Umschütteln an einem mäfsig warmen Orte stehen. Nach einiger Zeit entstand eine an Menge stets zunehmende weifse feste Substanz, zu welcher allmälig fast die ganze Masse erstarrte. Dieses Product wurde durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser, Aus-

(1) Aus Edinb. R. Soc. Transactions XXI, Part 2 in Chem. Gas. 1855, 361; J. pr. Chem. LXVII, 157.

Einwirkung von Ammoniak auf Oele u. Fette.

pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die so erhaltenen Amidverbindungen sind rein weifs und verändern sich nicht an der Luft, aber wenn ihnen noch etwas harzartige Verunreinigung beigemischt ist, färben sie sich rasch gelb. Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher diese Verbindungen auskrystallisirten, läfst sich noch eine erhebliche Menge derselben durch Zusatz von Wasser ausfällen; die von dem rohen Product getrennte ammoniakalische Flüssigkeit hinterläfst bei dem Verdunsten im Wasserbad eine dunkelgefärbte ölige oder harzartige Substanz nebst etwas von der Amidverbindung. Je nach der Natur des angewendeten Oels war die Zeit, in welcher sich die Amidverbindung bildete, und die Menge derselben wechselnd. Die erhaltenen Verbindungen wurden im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet analysirt. *Mandelöl* wird leicht angegriffen und giebt eine reichliche Menge eines in heifsem Alkohol leicht löslichen, in warzenförmigen Massen krystallisirenden, bei 79 bis 81° schmelzenden und bei 78° erstarrenden Amids $C_{36}H_{35}NO_2$, welches nicht durch siedende Kalilösung, wohl aber unter Ammoniakentwickelung durch schmelzendes Kalihydrat zersetzt wird; aus der ammoniakalischen Flüssigkeit schied Salzsäure eine ölartige Substanz aus, deren Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum ein Salz von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des öls. Baryts BaO, $C_{36}H_{33}O_3$ gab. *Elaïdin*, aus Mandelöl mittelst salpetriger Säure dargestellt, giebt gleichfalls bald in reichlicher Menge ein (wie auch die folgenden Amidverbindungen) sich gegen Kalilösung ähnlich verhaltendes, aus der alkoholischen Lösung in farblosen glänzenden Krystallen sich ausscheidendes, bei 92 bis 94° schmelzendes und bei 91° erstarrendes Amid $C_{36}H_{35}NO_2$. Das bei Einwirkung von Ammoniak auf *Ricinusöl* entstehende Ricinolamid wurde bereits durch Bouis (1) beschrieben; die davon getrennte ammoniakalische Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure eine

(1) Jahresber. f. 1851, 445.

ölige Ausscheidung, aus deren ammoniakalischer Lösung Chlorbaryum ricinöls. Baryt BaO, $C_{36}H_{33}O_{5}$ fällte. *Palmin*, aus Ricinusöl mittelst salpetriger Säure erhalten, lieferte ein bei 91 bis 93° schmelzendes, bei 89° erstarrendes Amid von der Zusammensetzung $C_{36}H_{35}NO_{4}$. *Leinöl* wird, wie alle trocknenden Oele, nur schwierig durch Ammoniak angegriffen und liefert nur wenig Amid, welches von einer sich reichlich bildenden harzartigen Substanz nur schwierig zu reinigen ist, aus der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Gruppen krystallisirt, bei 100° schmilzt und bei 97° erstarrt, und die Zusammensetzung $C_{34}H_{35}NO_{2}$ ergab. Ein (bei 103° schmelzendes) ähnliches Amid von derselben Zusammensetzung lieferten das *Mohnöl* und (bei 100° schmelzendes) das *Crotonöl*. *Robbenthran* wird durch Ammoniak leicht angegriffen und giebt eine reichliche Menge einer bei 82° schmelzenden krystallinischen Verbindung von der Zusammensetzung des Oleïnamids $C_{36}H_{35}NO_{2}$. *Leberthran* wird nur schwierig durch Ammoniak angegriffen; er gab eine geringe Menge einer bei 93° schmelzenden, bei 91° erstarrenden Amidverbindung mit 75,7 pC. Kohlenstoff, 13,0 Wasserstoff und 4,3 Stickstoff. Rowney betrachtet die aus Leinöl, Mohnöl und Crotonöl erhaltenen Verbindungen als Margaramid; aus Mandelöl und Robbenthran wird Oleïnamid, aus Ricinusöl Ricinolamid erhalten; das aus Elaïdin sich bildende Amid ist mit dem aus Mandelöl, das aus Palmin sich bildende mit dem aus Ricinusöl entstehenden isomer.

Einwirkung von Ammoniak auf Oele u. Fette.

Pikrinsäure: Pikraminsäure.

Die von Girard (1) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Pikrinsäure erhaltene Pikraminsäure $C_{12}H_{5}(NO_{4})_{2}NO_{2}$ zeigt grofse Aehnlichkeit mit der Säure, welche Wöhler (2) vor längerer Zeit durch Einwirkung von schwefels. Eisenoxydul auf wässerige Pikrinsäure bei Gegenwart einer alka-

(1) Jahresber. f. 1853, 459. — (2) Pogg. Ann. XIII, 448; Berzelius' Jahresber. IX, 245.

Pikraminsäure. lischen Erde erhalten hatte und die von Berzelius (1) als Hämatinsalpetersäure bezeichnet worden war. Gerhardt (2) hatte die Vermuthung ausgesprochen, die Hämatinsalpetersäure möge unreine Pikraminsäure sein.

Bestimmter erwiesen wurde die Identität beider Säuren durch E. Pugh (3). Nach Wöhler's Verfahren wurden 1 Th. Pikrinsäure und 7 Th. schwefels. Eisenoxyduls in warmem Wasser gelöst, die Lösung während einer Stunde gelinde erwärmt, dann eine heiſse concentrirte Lösung von Aetzbaryt so lange zugefügt bis die Flüssigkeit tief-blutroth geworden war, die Flüssigkeit gekocht, heiſs filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem essigs. Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gefällt, der amorphe rothbraune Niederschlag von hämatinsalpeters. Bleioxyd (der in heiſsem Wasser etwas löslich war und sich bei dem Erkalten dieser Lösung in büschelförmigen Krystallgruppen ausschied) mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt und die blutrothe Flüssigkeit von dem Schwefelblei heiſs abfiltrirt; aus dem concentrirten Filtrat schied sich unreine Hämatinsalpetersäure ab (bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung wurde dieselbe unter Ausscheidung eines dunkelbraunen Körpers zersetzt), welche durch wiederholtes Auflösen in warmem wässerigem kohlens. Ammoniak und Ausscheiden mittelst Essigsäure gereinigt wurde. Die auf diese Art in reinen Krystallen erhaltene Säure ergab die Eigenschaften der Pikraminsäure, ihr Silbersalz die Zusammensetzung $AgO, C_{12}H_4(NO_4)_2NO$; ihre Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:



$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 12\,FeO + 2\,HO = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2 + 6\,Fe_2O_3.$$

Eisen- und Zinnchlorür wirken in derselben Weise wie schwefels. Eisenoxydul auf die Pikrinsäure ein; auch bei dem Kochen von wässeriger Pikrinsäure mit Zink entsteht

(1) Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., IV, 675. — (2) Traité de chimie organique III, 46. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 83; J. pr. Chem. LXV, 362.

ein ähnliches Reductionsproduct, neben einer grofsen Menge einer dunkelbraunen Substanz (1). Unter allen Methoden zur Darstellung der Pikraminsäure erwies sich indessen die von Girard angegebene als die beste. — Bei Einwirkung eines sehr grofsen Ueberschusses von schwefels. Eisenoxydul auf Pikrinsäure und nachheriger Behandlung mit einem Alkali wurde ein farbloses Filtrat erhalten, das auf Zusatz einer Säure eine tiefblaue, bei dem Kochen oder an der Luft allmälig purpur, gelb und schmutzigbraun werdende Färbung annahm; Pugh glaubt, dafs dieses Verhalten als Reaction auf kleine Mengen Pikrinsäure Anwendung finden könne. Pikraminsäure.

Auch A. Girard (2) hat die Identität der s. g. Hämatinsalpetersäure mit der Pikraminsäure dargethan, und zwar vermied er zur Darstellung der ersteren die Anwendung von Schwefelwasserstoff, da dieser auch mit unveränderter Pikrinsäure Pikraminsäure hätte bilden können. Nach seinen Versuchen ändert sich eine Mischung der Lösungen von Pikrinsäure und von schwefels. Eisenoxydul bei dem Kochen nicht, aber bei Zusatz eines Alkalis färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv roth und es bildet sich viel Eisenoxyd; nach dem Abfiltriren der ammoniakalischen Flüssigkeit und Concentriren derselben läfst sich durch Zusatz von überschüssiger Essigsäure die Pikraminsäure sofort in deutlichen Krystallen erhalten, für welche die Zusammensetzung $C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2$ nachgewiesen wurde. Auch mittelst essigs. Eisenoxyduls, Schwefelalkalimetallen, Wasserstoffs im Entstehungszustand, Zinn- und Kupferchlorürs liefs sich die Umwandlung von Pikrinsäure in Pikraminsäure ausführen. Es gelang in keiner Weise, durch Reductionsmittel mehr als 1 Aeq. Untersalpetersäure in der Pikrinsäure zu zerstören.

(1) Kupferoxydul scheint nach Pugh's Versuchen auf die Pikrinsäure nicht reducirend einzuwirken. — (2) Compt. rend. XLII, 59; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 174; J. pr. Chem. LXVII, 507.

Hippursäure. J. Löwe (1) empfiehlt zur Darstellung der Hippursäure, den frischen Pferdeharn mit überschüssigem schwefels. Zinkoxyd zu versetzen, die Flüssigkeit sammt dem entstehenden Niederschlag auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ des anfänglichen Volums einzudampfen, rasch zu filtriren und den Rückstand mit etwas heifsem Wasser auszuwaschen, und das im Filtrat enthaltene hippurs. Zinkoxyd mittelst verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zu zersetzen, wo sich die Hippursäure als weifser Brei ausscheidet; sie wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und umkrystallisirt. Um die aus dem Harn durch Salzsäure ausgeschiedene bräunliche Hippursäure zu reinigen, empfiehlt Löwe, sie in überschüssigem Wasser gelöst längere Zeit mit fein zertheiltem Zink zu kochen, wenn die Einwirkung auf das Zink schwach geworden ist der siedenden Flüssigkeit etwas frisch ausgeglühte Thierkohle zuzusetzen, und das Filtrat in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure laufen zu lassen, wo sich die Hippursäure in weifsen Krystallen ausscheidet. Bei gröfseren Mengen zu reinigender Säure neutralisirt er dieselbe in möglichst wenig Wasser gelöst mit kohlens. Natron, setzt einen kleinen Ueberschufs von schwefels. Zinkoxyd hinzu, kocht kurze Zeit mit Thierkohle, und filtrirt die Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure. — Wässerige Hippursäure löst nach Löwe (2) bei dem Kochen das Zink unter Wasserstoffentwickelung, und nach längerem Kochen erstarrt die Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einem weifsen krystallinischen Brei desselben Salzes, welches sich auch nach der Mischung mäfsig concentrirter Lösungen eines hippurs. Salzes und von schwefels. Zinkoxyd oder Chlorzink krystallinisch abscheidet. Dieses Salz, lufttrocken $ZnO, C_{18}H_8NO_5 + 5HO$ (das Wasser entweicht bei 100°, langsamer schon über Schwefelsäure), krystallisirt aus der erkaltenden wässerigen Lösung in sternförmig gruppirten

(1) J. pr. Chem. LXV, 372; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 616. — (2) J. pr. Chem. LXV, 369; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 617.

Blättchen; 1 Th. wasserfreien Salzes löst sich in 53,2 Th. Wasser von 17,5°, in etwa 4 Th. Wasser von 100°, in 60,5 Th. Weingeist (von 0,82 spec. Gew.) von 17,5°; in Aether ist es fast unlöslich.

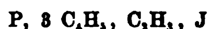
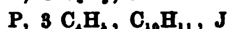
Organische Basen. Phosphorhaltige Basen.

A. Cahours und A. W. Hofmann (1) haben die schon von P. Thénard (2) ihrer Existenz und Bildung nach angedeuteten phosphorhaltigen organischen Basen einer näheren Untersuchung unterworfen und theilen hierüber vorläufig Folgendes mit. Behandelt man Phosphornatrium (durch directe Vereinigung beider Elemente leicht zu erhalten) mit Jodmethyl in der Wärme, so bilden sich unter heftiger Einwirkung entzündliche und explosive Producte, neben complexeren, deren Trennung nur schwierig gelingt. Es bilden sich so die Verbindungen: $P(C_2H_3)_2$, dem Kakodyl entsprechend, $P(C_2H_3)_3$, dem Stibäthyl und Triäthylamin entsprechend, und $P(C_2H_3)_4J$, eine dem Jodteträthylammonium entprechende, schön krystallisirte Verbindung. Da auf diesem wenig sicheren Wege nur Gemenge erhalten wurden, deren Scheidung zu schwierig ist, so versuchten Cahours u. Hofmann mit Erfolg, die vorstehenden Verbindungen durch Wechselzersetzung von Phosphorchlorür, PCl_3, mit Zinkmethyl, Zinkäthyl oder Zinkamyl hervorzubringen. Leitet man durch eine U förmige Röhre, worin sich eine dieser Verbindungen in einer Atmosphäre von Kohlensäure befindet, die Dämpfe von Phosphorchlorür, so erhält man unter starker Erhitzung der Masse eine klebrige, beim Erkalten vollkommen erstarrende Verbindung von Chlorzink mit Triphosphomethylamin, Triphosphäthylamin, oder mit Triphosphamylamin, nach der Gleichung:

(1) Compt. rend. XLI, 831; Instit. 1855, 415; Arch. ph. nat. XXX, 344; J. pr. Chem. LXVIII, 48; Pharm. Centr. 1855, 884. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 645.

Phosphorhaltige Basen. $PCl_3 + 3(C_nH_{n+1}, Zn) = 3\,ClZn + P(C_nH_{n+1})_3$. Destillirt man diese Verbindungen mit einem Ueberschufs von concentrirter Kalilauge, so entstehen Chlorkalium und Zinkoxydkali, während flüchtige Oele übergehen von eigenthümlichem, dem der arsenhaltigen Basen ähnlichem Geruch und ausgesprochenen alkalischen Eigenschaften. Es sind die oben genannten Basen. Sie bilden mit Säuren krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze, und ihre Platindoppelsalze sind orangegelb, leichtlöslich und krystallisirbar.

Mit Jodmethyl bildet das Triphosphomethylamin unter starker Erhitzung eine feste, in Alkohol leicht lösliche und daraus in langen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $P(C_2H_3)_4$, J; also Jodtetraphosphomethylammonium. Jodäthyl wirkt ebenso, obwohl weniger energisch. Die entstehende Verbindung, $P(C_2H_3)_3$, $(C_4H_5)J$, ist isomorph mit der vorhergehenden. Mit Jodamyl erhält man $P(C_2H_3)_3, (C_{10}H_{11})$, J. Aus Triphosphäthylamin und Triphosphamylamin wurden in gleicher Weise die Verbindungen:

 P, $3\,C_4H_5$, C_2H_3, J	 P, $3\,C_{10}H_{11}$, C_2H_3, J
 P, $4\,C_4H_5$, J	 P, $3\,C_{10}H_{11}$, C_4H_5, J
 P, $3\,C_4H_5$, $C_{10}H_{11}$, J	 P, $4\,C_{10}H_{11}$, J

dargestellt. Alle diese Jodüre werden durch Silberoxyd leicht zersetzt, unter Bildung von Jodsilber und von stark alkalischen, die stärksten Säuren vollkommen neutralisirenden, sehr leicht löslichen Oxyden, deren salzsaure Salze krystallisiren und mit Platinchlorid schöne Verbindungen erzeugen. Behandelt man die Jodverbindungen mit salpeters., schwefels. Silberoxyd u. s. w., so erhält man die entsprechenden Salze der Phosphorbasen. — Mit Arsenchlorür und Zinkmethyl oder Zinkäthyl entstehen in gleicher Weise Chlorzink und Triarsenmethylamin, Triarsenäthylamin u. s. w. Chlorwismuth scheint sich ähnlich zu verhalten, aber mit weniger ausgesprochenen Resultaten.

A. H. Church (1) gab an, dafs, wie die Verbindung aus Phenol und Ammoniak (carbols. Ammoniak) bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren Anilin und Wasser giebt, Aethyloxyd-Ammoniumoxyd (erhalten durch die Einwirkung von schwefels. Ammoniak auf die aus Alkohol und Kalium entstehende Verbindung $C_4H_5KO_2$) unter denselben Umständen Aethylamin und Wasser gebe (C_4H_5, NH_4, O_2 $= C_4H_7N + 2HO$).

S. g. zusammengesetzte Ammoniake und Verbindungen derselben.

Weltzien (2) theilte mit, dafs das Doppelsalz von salzs. Aethylamin und Platinchlorid (*Aethylammonium-Platinchlorid*) nach der Bestimmung von Schabus nicht regulär krystallisirt, sondern in Rhomboëdern, deren Winkel indessen von denen des Würfels nur wenig verschieden sind (3). Die Krystalle zeigen R . 0 R . ∞ R (letzteres Prisma tritt meistens hemiëdrisch, die abwechselnden Seitenecken von R abstumpfend, auf) und sind ausgezeichnet spaltbar parallel 0 P; es ist die Neigung R : R in den Endkanten = 90°54′, 0 R : R = 125°54′; Länge der Hauptaxe = 1,1964. Weltzien giebt ferner an, dafs J. Müller, wie A. W. Hofmann (4), die Krystallform des *Teträthylammonium-Platinchlorids* regulär fand (Combinationen von Würfel und Octaëder; O : ∞ O ∞ beobachtet = 125°15′). Schabus (5) betrachtet indefs in einer Abhandlung, in welcher er aufser der eben erwähnten Bestimmung die Resultate seiner Messungen an noch anderen krystallisirten Verbindungen der Aethylamine mittheilt, es noch als unentschieden, ob das Teträthylammonium-Platinchlorid regulär oder quadratisch, mit den Flächen ∞ P ∞ . 0 P . P, krystallisire; die Flächen der Krystalle waren zu uneben, als dafs sich die Frage mit Bestimmtheit hätte entscheiden lassen; im Mittel fand Schabus, unter Voraussetzung quadratischer Krystallform, 0 P : P = 124°28′, wonach für P die Neigung der Flächen

(1) Phil. Mag. [4] X, 48; J. pr. Chem. LXVII, 48. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 272. — (3) Vgl. S. 16 f. dieses Jahresberichts. — (4) Jahresber. f. 1851, 486. — (5) Wien. Acad. Ber. XV, 200.

S. g. zusammengesetzte Ammoniake und Verbindungen derselben. in den Endkanten = 108°40′ und die Länge der Hauptaxe = 1,0301 wäre. Die Krystalle des Doppelsalzes von salzs. Diäthylamin und Platinchlorid *(Diäthylammonium - Platinchlorids)* fand Schabus monoklinometrisch (1), mit den Flächen 0 P . ∞ P ∞ . + P . − P und untergeordnet ∞ P $\frac{4}{3}$ und ∞ P 2; er bestimmte das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,0692 : 0,8195, den Winkel der beiden ersteren Axen = 85°40′; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt + P : + P = 98°48′, 0 P : + P = 121°14′, 0 P : − P = 124°53′, ∞ P ∞ : + P = 118°38′, ∞ P ∞ : − P = 122°50′.

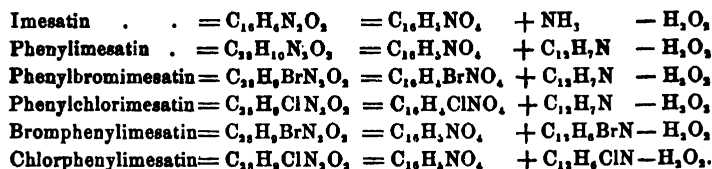
Die Krystalle des *Tetramethylammonium-Pentajodids* (2) fand Schabus monoklinometrisch; er deutete die Flächen : ∞ P . (∞ P ∞) . 0 P . + P . + 2 P . − P, und bestimmte das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,506 : 1,526, den Winkel der beiden ersteren Axen = 72°20,5′, die Neigung ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 93°32′, + P : + P daselbst = 117°0′, 0 P : + P = 131°56′, 0 P : − P = 143°30′.

Anilin. R. Piria (3) hat beobachtet, dafs vollkommen reines oxals. Anilin auf 160 bis 180° und noch höher im Oelbade erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen und ohne dafs hierbei, wie es von Gerhardt (4) angegeben ist, Formanilid entsteht. Der vollkommen weifse und krystallinische Rückstand ist nichts als Oxanilid. Weniger reines oxals. Anilin schmilzt dagegen und liefert, ganz wie Gerhardt beobachtete, eine durch Alkohol leicht zu trennende Mischung von Oxanilid und Formanilid. Von letzterem bildet sich um so mehr, je unreiner das angewendete Salz ist.

(1) Vgl. die Bestimmung von J. Müller (Jahresber. f. 1854, 481), welcher Krystalle mit (wenigstens theilweise) anderen Flächen anders stellte, die Flächen anders deutete und deshalb das Axenverhältnifs anders ausdrückte. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 481 f. Ueber das optische Verhalten der Krystalle vgl. Haidinger in Wien. Acad. Ber. XV, 202. — (3) Cimento II, 305; Instit. 1856, 224. — (4) Traité de chim. organ. III, 89.

Anilin.

A. Engelhardt (1) hat die dem Imesatin von Laurent entsprechenden Verbindungen der Anilinreihe durch Einwirkung von Anilin, Bromanilin und Chloranilin auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin dargestellt. Sie entstehen in gleicher Weise wie ersteres durch Behandlung äquivalenter Mengen von Anilin oder seiner substituirten Modificationen mit weingeistigen Lösungen der genannten Körper in der Siedehitze; beim Erkalten krystallisiren sie heraus.



Imesatin . .	$= C_{16}H_6N_2O_2$	$= C_{16}H_5NO_4$	$+ NH_3$	$- H_2O_2$
Phenylimesatin .	$= C_{28}H_{10}N_2O_2$	$= C_{16}H_5NO_4$	$+ C_{12}H_7N$	$- H_2O_2$
Phenylbromimesatin	$= C_{28}H_9BrN_2O_2$	$= C_{16}H_4BrNO_4$	$+ C_{12}H_7N$	$- H_2O_2$
Phenylchlorimesatin	$= C_{28}H_9ClN_2O_2$	$= C_{16}H_4ClNO_4$	$+ C_{12}H_7N$	$- H_2O_2$
Bromphenylimesatin	$= C_{28}H_9BrN_2O_2$	$= C_{16}H_5NO_4$	$+ C_{12}H_6BrN$	$- H_2O_2$
Chlorphenylimesatin	$= C_{28}H_9ClN_2O_2$	$= C_{16}H_5NO_4$	$+ C_{12}H_6ClN$	$- H_2O_2$.

Diese Verbindungen krystallisiren meistens in gelben oder orangegelben Nadeln, sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, in heifsem Weingeist leichtlöslich. Durch Behandeln mit Säuren in der Siedehitze zerfallen sie unter Abscheidung von Isatin (Brom- oder Chlorisatin) und Bildung eines gelöst bleibenden Anilinsalzes; mit Alkalien erzeugen sie isatins. (brom- oder chlorisatins.) Kali, unter Abscheidung von Anilin (Brom- oder Chloranilin).

Mit Nitranilin und Tribromanilin bildet das Isatin keine entsprechenden Körper. — Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Nitranilin und Chloranilin erhielt Engelhardt das dem Phenylbenzamid entsprechende Nitrophenylbenzamid und Chlorphenylbenzamid. Das aus heifsem Weingeist krystallisirende Nitrophenylbenzamid, $C_{26}H_{10}N_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2, \\ C_{12}H_4(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet perlmutterglänzende Tafeln; das Chlorphenylbenzamid $C_{26}H_{10}ClNO_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$ ist ebenfalls

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 357. 379; J. pr. Chem. LXV, 260. 265; Pharm. Centr. 1855, 356. 461.

aus Weingeist in durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln krystallisirbar.

Nitranilin und Paranitranilin.

In dem Jahresbericht für 1854, S. 401 wurde schon erwähnt, dafs das von Arppe durch Einwirkung kochender Lösung von kohlens. Alkalien auf Pyrotartronitranil oder Pyrotartronitranilsäure erhaltene Nitranilin mit dem Nitranilin von Muspratt und Hofmann zwar gleich zusammengesetzt, aber doch in mehreren Puncten verschieden sei. Arppe (1) macht jetzt nähere Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten beider Körper, und schlägt, gestützt auf ihre Verschiedenheit, für die Muspratt-Hofmann'sche Base den Namen *Paranitranilin* vor, während er für die von ihm selbst dargestellte die Bezeichnung *Nitranilin* beibehält.

Das *Paranitranilin* bildet ausgezeichnet schöne, gelbe, stark glänzende, abgeplattete, lange nadelförmige Krystalle; es schmilzt bei 108° und verflüchtigt sich bei derselben Temperatur unter Bildung gelber glänzender Blättchen, die unter dem Mikroscop als rhombische Tafeln von 51° und 129° erscheinen, an welchen der eine spitze Winkel entweder gerade abgeschnitten oder zweiflächig zugespitzt ist, wogegen die beiden stumpfen Winkel bald schief abgestumpft, bald unverändert vorkommen. Oft vereinigen sich diese Individuen zu Zwillingen. Aus wässerigen Lösungen erhält man Blättchen, die an dem einen Ende gerade abgestumpft, an dem anderen durch zwei Flächen zugespitzt sind, welche unter 98° gegen einander und unter 131° gegen die angrenzenden Flächen sich neigen. Aus Alkohol erhält man kleine keilförmige vierseitige Blättchen, an welchen zwei Seiten wieder 98° mit einander machen, die zwei andern aber in einen sehr scharfen Winkel auslaufen. Zur Lösung in Wasser bedarf das Paranitranilin bei 18°,5 die 600 fache Menge; in kochendem Wasser wie in Alkohol

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 357; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 305; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 356.

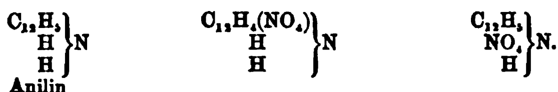
und in Aether ist es viel leichter löslich. Die farblose Lösung in Salzsäure setzt verlängerte rhombische Tafeln von 120° und 60° ab, welche sich an der Luft nicht verändern, aber von Wasser gröfstentheils unter Abscheidung der Base zersetzt werden. Das schwefels. Salz bildet glänzende mikroscopische rhombische Tafeln; das salpeters. Salz ist ein in der Säure schwer lösliches, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver; das weins. giebt mit Wasser eine gelbe Auflösung, woraus rechtwinkelige Tafeln anschiefsen. Salzs. Paranitranilin giebt mit Gerbsäure und etwas Kali einen reichlichen flockigen Niederschlag. Nitranilin und Paranitranilin.

Das *Nitranilin* (dessen Bildung sehr beschleunigt wird, wenn man dem kohlens. Natron, das zur Zersetzung des Pyrotartronitranils dient, etwas ätzendes Natron zufügt) schiefst beim langsamen Erkalten einer wässerigen Auflösung in langen Nadeln an; bei rascher Abkühlung erhält man sehr kleine tafel- oder nadelförmige Krystalle von 69° und 111°, an welchen jedoch der spitze Winkel so abgestumpft ist, dafs eine sechsseitige Tafel von 111° und 138° entsteht. Aus Alkohol scheiden sich dagegen neben diesen sechsseitigen auch die rhombischen Tafeln unverändert ab; aus Aether erhält man theils Tafeln, theils haarfeine Nadeln, aus kohlens. Natron Tafeln von 55° und 125°; bei der Sublimation werden theils Nadeln, theils unregelmäfsige Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunct des Nitranilins liegt bei 141°; es sublimirt ungefähr bei derselben Temperatur. Es ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether, erfordert aber 45 Th. kochendes und 1250 Th. Wasser von 18°,5 zur Lösung. Das Nitranilin giebt mit heifser Salzsäure eine gelbe, oder, falls die Säure in grofsem Ueberschufs ist, eine farblose Auflösung, woraus farblose, ziemlich grofse tafelförmige Krystalle anschiefsen. Die einfachsten Formen sind vierseitige Tafeln von 95° und 85°, oder 65° und 115°; durch Combination derselben entstehen sechsseitige oder achtseitige Tafeln. Das Salz wird sowohl beim Erwärmen wie durch Wasser zersetzt; Alkalien fällen daraus

Nitranilin und Paranitranilin.

krystallinisches Nitranilin, im Ueberschufs löslich. Seine Formel ist $C_{12}H_6N_2O_4$, HCl; das Platindoppelsalz, $C_{12}H_6N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$, wird beim Auswaschen mit Aether und Alkohol unter Rücklassung einer schwerer löslichen gelben Verbindung zersetzt, für welche Arppe nach der Platinbestimmung die Formel $C_{12}H_6N_2O_4$, HCl, 2 $PtCl_2$ annimmt. Schwefels. Nitranilin, $C_{12}H_6N_2O_4$, 2 (HO, SO_3) bildet grofse glänzende, an der Luft unveränderliche Blätter, welche von Wasser zersetzt werden; das salpeters. Salz krystallisirt in glänzenden, einige Linien langen, rechtwinkelig abgeschnittenen Nadeln; das oxals. Salz ist schwerlöslich; das weins. bildet gelbe Nadeln, durch Kali nicht fällbar; Gerbsäure verhält sich ähnlich wie gegen Paranitranilin. — Die beiden Basen unterscheiden sich demnach besonders durch ihren Schmelzpunct, ihre Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse; aufserdem sind die schwefels., salpeters. und weins. Salze von einander verschieden. Das Paranitranilin schmeckt brennend süfs, das Nitranilin ist fast geschmacklos; die Lösungen des ersteren sind fast orangegelb, die des letzteren hellgelb.

A. Wurtz (1) deutet an, dafs die Verschiedenheiten beider Körper abhängig sein könnten von einer in nachstehenden Formeln ausgedrückten Verschiedenheit der Constitution :



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Anilin

Arppe (2) hat ferner, bei genauerer Verfolgung der Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitrobenzol zum Zweck der Darstellung des Paranitranilins, die nachstehenden Beobachtungen gemacht. Aus einer alkoholischen, mit Ammoniak gesättigten Lösung des Dinitrobenzols scheiden sich beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs, wenn das Ammoniak nahezu gesättigt ist, krystallinische Schuppen ab,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 359. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 113; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 127; Pharm. Centr. 1855, 923.

die nach dem Auswaschen mit Alkohol ganz weifs sind und aus wasserfreiem unterschwefligs. Ammoniumoxyd, NH_4O, S_2O_2, bestehen. Verdampft man die von den Krystallen abfiltrirte, roth gefärbte Auflösung, so scheidet sich viel Schwefel ab. Wird die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und verdampft, so erhält man einen schwefelgelben krystallinischen Niederschlag, der eine schwach basische organische Schwefelverbindung enthält; sie löst sich nämlich, wiewohl schwierig, in Salzsäure und wird von Alkalien wieder gefällt. Durch wiederholte Behandlung desselben mit Schwefelkohlenstoff entzieht man ihm den freien Schwefel, wo ein gelbes Pulver ungelöst bleibt, das sich nur in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe auflöst. Die Analyse desselben führte zu keiner Formel; der Schwefelgehalt wurde zu 51 pC. gefunden. Behandelt man dagegen eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von Paranitranilin mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich allmälig unterschwefligs. Ammoniak aus und beim Verdampfen der Lösung fällt ein gelber Körper nieder, der, nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, mit warmem Alkohol von einer harzigen Substanz und mit Wasser von unterschwefligs. Ammoniak befreit wurde. Arppe nennt diesen Körper *Nithialin* und berechnet für seine Zusammensetzung (nach einer Analyse, welche 40,27 pC. Kohle, 4,34 pC. Wasserstoff und 35,45 pC. Schwefel ergab) die Formel $C_{12}H_8N_2S_4O$, die noch der Bestätigung bedarf. Das Nithialin ist ein gelbes, glanzloses, amorphes Pulver, erst gegen 200° zersetzbar, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast ganz unlöslich. Auch in Säuren ist dasselbe sehr schwer löslich, nur Schwefelsäure löst gröfsere Mengen davon; die Auflösung wird durch Wasser und vollständiger durch Alkalien zerlegt. Platinchlorid erzeugt damit einen rothbraunen Niederschlag. Alkalien lösen den Körper beim Kochen unter Zersetzung auf. — Aus Nitranilin, sowie aus Nitroverbindungen des Naphtalins konnte Arppe keine dem Nithialin entsprechende Verbindung erhalten.

Nitranilin und Paranitranilin.

Azobenzol. Benzidin.

Wenn man bei dem von Béchamp (1) angegebenen Verfahren zur Darstellung des Anilins auf 1 Th. Nitrobenzol 3 Th. Eisen und 1 Th. Essigsäure (statt 1½ Th. Eisen und 1 Th. Essigsäure) nimmt, so erstarrt, wie A. Noble (2) bei auf Hofmann's Veranlassung angestellten Versuchen fand, die zuletzt übergehende, etwa ein Drittel des Ganzen betragende Portion des Destillats in der Vorlage. Durch Waschen mit Salzsäure von anhängendem Anilin befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wird die feste Masse in rothgelben, unter 100° schmelzbaren Krystallen erhalten. Sie besitzen alle Eigenschaften des Azobenzols, $C_{12}H_5N$; auch ergab die Analyse dessen Zusammensetzung. Man erhält diesen Körper auf diese Weise so leicht rein, dafs dieselbe der Zersetzung des Nitrobenzols durch alkoholische Kalilauge weit vorzuziehen ist. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung wurde das so erhaltene Azobenzol in Benzidin verwandelt, dessen Platindoppelsalz Noble nach der Formel $C_{12}H_6N$, HCl, $PtCl_2$ zusammengesetzt fand. Erwärmt man das Benzidin in gasförmiger salpetriger Säure, wie man sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl erhält, so verwandelt es sich, unter heftiger Einwirkung und orangerother Färbung, wieder in Azobenzol.

Cymidin.

J. Barlow (3) hat das Nitrocymol und nach dem Béchamp'schen Verfahren auch das Cymidin $C_{20}H_{15}N$ dargestellt. Wenn man das Cymol und die Salpetersäure, ehe sie gemischt werden, sorgfältig in einem Gemisch von Eis und Salz abkühlt und dann das kalte Cymol mit einer

(1) Jahresber. f. 1854, 600. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 292; Phil. Mag. [4] X, 452; Chem. Gaz. 1855, 318; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 253; J. pr. Chem. LXVII, 181. 505; Chem. Centr. 1856, 25; Instit. 1856, 162. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 245; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] X, 454; Chem. Gaz. 1855, 319; J. pr. Chem. LXVI, 341; Chem. Centr. 1856, 48; Instit. 1856, 168.

Pipette tropfenweise der Salpetersäure zusetzt, so wird die Mischung anfangs braun, dann grün und nimmt zuletzt die Consistenz von Sahne an. Durch Waschen mit Wasser und zuletzt mit verdünntem kohlens. Natron erhält man daraus das Nitrocymol als röthlichbraune, ölige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, in welchem es, ohne gelöst zu werden, untersinkt. Es scheint an der Luft keine Zersetzung zu erleiden, liefert aber bei der Destillation mit Wasser ein neutrales, auf Wasser schwimmendes, vom Nitrocymol verschiedenes Oel. Der Siedepunct des Nitrocymols war nicht bestimmbar, eben so wenig liefs es sich in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten; aus seinen Zersetzungsproducten ergiebt sich aber mit Sicherheit die Formel $C_{20}H_{13}NO_4$. Durch Destillation des Nitrocymols mit Eisenfeile, welche mit Essigsäure zu einem dicken Brei gemischt war, wurde ein sehr zusammengesetztes Product erhalten. Ein grofser Theil des Destillats war unlöslich in Salzsäure. Aus dem in Salzsäure löslichen Theil wurde durch Natron das *Cymidin* abgeschieden, welches nach dem Schütteln mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung als braunes Oel abgeschieden wurde, das nur in einer Atmosphäre von Wasserstoff ohne Verharzung destillirt werden konnte. Das spec. Gew. des Cymidins ist geringer, als das des Wassers; sein Siedepunct liegt ungefähr bei 250° C.; es ist gelb, ohne Geruch und ohne Wirkung auf Lackmuspapier; es ist etwas löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$, ist gelb, wenig in Wasser, mehr in Alkohol und leichter in Aether löslich. Das salzs. Cymidin, $C_{20}H_{15}N$, HCl, bildet sich beim Zumischen von starker Salzsäure zu der Base als ölige Schichte, die beim Schütteln oder Verdampfen krystallisirt. Gleich den Anilinsalzen färbt es das Fichtenholz gelb, es zeigt aber keine Reaction mit unterchlorigs. Kalk. Seine Lösung färbt die Haut roth. — Das schwefels. und das oxals. Cymidin ist weifs, krystallinisch, in Wasser löslich; das

Cymidin.

Cymidin. Golddoppelsalz gelb, krystallinisch, wenig löslich in Wasser. Jod wirkt nicht, Brom nur schwach auf Cymidin ein. Die durch Zusammenbringen von Chlorcyan mit Cymidin entstehende Masse liefert nach dem Auskochen mit Wasser auf Zusatz von Natron einen Niederschlag, welcher die Gegenwart einer neuen, wahrscheinlich dem Melanilin analogen Base anzeigte, Chlorbenzoyl liefert mit Cymidin kleine Krystalle, wahrscheinlich Benzoylcymidin. Salpetersäure wirkt heftig auf Cymidin ein, beim Zusatz von Natron scheidet sich aus der Lösung eine halbfeste Substanz aus. — Die bei der Bildung des Cymidins entstehende, in Salzsäure unlösliche Flüssigkeit hat nach der Reinigung durch wiederholte Destillation den Siedepunct (175°) und die Zusammensetzung ($C_{20}H_{14}$) des Cymols. Behandelt man sie aber, wie oben angegeben, mit Salpetersäure, so entsteht eine dunkele ölige Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser zuerst schwarz, dann hellgelb wird und auf Wasser schwimmt, während das aus dem gewöhnlichen Cymol bereitete Nitrocymol darin untersinkt. Barlow hält aus diesem Grunde die beiden Nitroverbindungen nicht für identisch; er nennt deshalb die neue Substanz, welche mit dem Cymol gleiche procentische Zusammensetzung hat, a-Cymol. Das daraus gewonnene a-Nitrocymol liefert das a-Cymidin, dessen Platindoppelsalz die Formel $C_{20}H_{15}N$, $HClPtCl_2$ hat.

Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen. C. G. Williams (1) hat, zur endlichen Entscheidung der Frage, ob das Chinolin, wie man bisher allgemein auf einige zweifelhafte Analysen hin angenommen hat, identisch sei mit dem im Steinkohlentheer enthaltenen Leucolin, die durch Destillation einer beträchtlichen Menge Cinchonin (etwa 6 Pfund) mit Kalihydrat erhaltenen basischen Producte einer sehr verdienstvollen Untersuchung unterworfen, deren Resultate die folgenden sind. Das Cinchonin wurde

(1) Aus Edinb. Royal Soc. Transact. XXI, Part 2 in Chem. Gaz. 1855, 301. 325; J. pr. Chem. LXVI, 334; Ann. ch. phys. [3] XLV, 488.

mit dem Alkali portionenweise in einer eisernen Retorte destillirt, und die Producte, unter welchen stets Pyrrol vorhanden war, in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen. Nur durch zweitägiges Kochen der angesäuerten Lösung des rohen Chinolins war es möglich, das Pyrrol vollkommen abzuscheiden. Durch in hinreichender Menge zugefügtes Aetzkali wurden die basischen Producte abgeschieden, sodann durch Digestion mit Stücken von Aetzkali vollkommen entwässert. Destillirt man das so erhaltene und von den nicht basischen Substanzen befreite Product, so beginnt das Sieden bei etwa 149°, obwohl erst zwischen 183 und 260° so viel überging, dafs durch fractionirte Destillation verschiedene Portionen aufgefangen werden konnten. Durch eine sehr grofse Anzahl solcher Destillationen wurden nun Portionen erhalten vom niedrigsten Siedepunct (154 bis 160°) bis zum höchsten, bei 271°. Sie enthielten wenigstens sieben verschiedene Basen, statt einer, dem Chinolin, wie man bisher annahm. Diese Basen gehören zwei Reihen an, von denen nur die eine Homologe des Chinolins, die andere die der Anilinreihe isomeren Basen enthält, welche identisch sind mit den von Anderson im Knochenöl und von Williams in dem Schieferöl von Dorsetshire (1) aufgefundenen. — In dem flüchtigeren Antheil, und zwar begleitet von einer kleinen Menge Pyridin und Picolin, von welchen es nur durch neunmalige Rectification und Auffangen des bei 160 bis 165° übergehenden Antheils befreit werden konnte, ist Lutidin $C_{14}H_9N$ enthalten, dessen Formel durch die Analyse der freien Base wie auch des Platindoppelsalzes festgestellt wurde. Aufserdem wurde daraus noch eine methylirte Verbindung, das Methyllutidin, dargestellt. Beim Vermischen der Base mit dem doppelten Volum Jodmethyl kommt die Masse ins Sieden und erstarrt dann zu einer in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether aber nicht löslichen Jodverbindung. Beim

Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen.

(1) Jahresber. f. 1854, 492; auch Ann. ch. phys. [3] XLV, 498.

Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen.

Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung erhält man einen Syrup, der erst beim Berühren zu langen schönen Nadeln erstarrt. Das Methyllutidin gehört zu den Ammoniumbasen; aus seiner Jodverbindung wird durch Kali keine flüchtige Base abgeschieden. — Die nächste der aus der Picolinreihe, jedoch nur in sehr geringer Menge vorhandenen Basen ist das Collidin. Es ist in dem bei 179 bis 182° übergehenden Antheil, wie auch in den Fractionen von höherem Siedepunct enthalten, und seine Anwesenheit wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Eine basische Substanz, durch Salpetersäure von mäfsiger Stärke zersetzbar, erschwerte die Reindarstellung des Collidins. — In der über 200° übergehenden Portion des rohen Chinolins sind Basen enthalten, welche nicht mehr derselben Reihe angehören, wie das Collidin und Lutidin. Der Hauptbestandtheil aller zwischen 216 und 243° siedenden Portionen ist Chinolin. Es ist begleitet von einer geringen Menge der nachfolgenden und sehr schwer zu trennenden Base. Platindoppelsalze, dargestellt aus einem Product 10 maliger Rectification von 210 bis 215° Siedepunct und einem anderen, durch 11 malige Rectification erhaltenen von 216 bis 221° Siedepunct, gaben bei der Analyse die Formel $C_{18}H_7N$, HCl, $PtCl_2$, wonach Williams für das Chinolin die Formel $C_{18}H_7N$ annimmt. — Die Portionen des rohen Chinolins von höherem Siedepunct enthalten eine neue, von Williams *Lepidin* genannte Base, deren Siedepunct wahrscheinlich bei 260° liegt. Sie zersetzt sich beim wiederholten Rectificiren theilweise unter Erniedrigung des Siedepunctes (selbst bis auf 216°), unter Bildung einer geringen Menge von Pyrrol und kohlens. Ammoniak. Die Analyse der reinen Base wie die der Platindoppelsalze ergaben Zahlen, welche mit der Formel $C_{20}H_9N$ übereinstimmen. Die berechnete Dampfdichte ist = 4,94, gefunden wurde 5,14. Das salpeters. Lepidin, $C_{20}H_9N$, HNO_6, bildet im reinen Zustande feine, harte Prismen, unveränderlich an der Luft und nicht schmelzbar bei 100°. Das salzs. Salz, $C_{20}H_9N$, HCl, erhält man leicht

in kleinen farblosen Nadeln. Das saure chroms. Lepidin $C_{20}H_9N, 2\ CrO_3, HO$, erhält man beim Vermischen der Base mit einem Ueberschufs einer etwas verdünnten Lösung von Chromsäure; es ist anfangs harzartig, wird aber beim Umrühren körnig und krystallinisch und setzt sich dann aus heifsem Wasser in prachtvollen goldgelben, fast zolllangen Nadeln ab; beim raschen Erhitzen auf 100° zerfällt es in ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle. — Durch Erhitzen von Lepidin mit Jodamyl auf 100° erhält man jodwasserstoffs. Amyllepidin, $C_{30}H_{20}NJ$; auf das ebenfalls krystallisirbare jodwasserstoffs. Methyllepidin will Williams in einer späteren Abhandlung zurückkommen. Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Williams (1) bilden die salzs. Salze mehrerer organischer Basen mit den Chlorverbindungen des Cadmiums, Wismuths und Urans Doppelsalze, analog den von Croft (2) und Hauer (3) beschriebenen Verbindungen des Chlorcadmiums mit Chlorammonium oder den Chlormetallen der fixen Alkalien und alkalischen Erden. Concentrirte Lösungen von salzs. Chinolin und Chlorcadmium erstarren beim Mischen zu einer harten Krystallmasse, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° die Formel $C_{18}H_7N, HCl + 2\ CdCl$ hat. Anilin und Lepidin liefern ebenfalls, Nicotin und Cinchonin schwieriger, krystallisirte Verbindungen. Concentrirte Lösungen von Chlorwismuth und salzs. Chinolin erhärten vollkommen zu einer in Wasser fast unlöslichen, aus heifser Salzsäure in seideglänzenden Nadeln krystallisirbaren Masse. Auch Chloruran erzeugt mit salzs. Chinolin ein schönes Doppelsalz. Doppelchlorüre von Chinolin u. a.

In einer anderen Abhandlung (4) hat sich derselbe Chemiker, ausgehend von der Aehnlichkeit der basischen Basen des Steinkohlentheers.

(1) Chem. Gaz. 1855, 450; Chem. Centr. 1856, 47. — (2) Phil. Mag. [3] XXI, 355; Berzelius' Jahresber. XXIII, 214. — (3) Jahresber. f. 1854, 360; f. 1855, 392 ff. — (4) Edinb. New Phil. Journ., new series, II, 324; Chem. Gaz. 1855, 401; Pharm. Centr. 1855, 856; J. pr. Chem. LXVII, 247.

Basen des Steinkohlentheers. Destillationsproducte thierischer Materien, des Cinchonins, der Schiefer von Dorsetshire und der Steinkohle, die Aufgabe gestellt, die Basen des Steinkohlentheers genauer zu untersuchen, um die bis jetzt noch nicht nachgewiesenen, aber wahrscheinlich darin vorhandenen Basen aufzufinden, welche Bestandtheile der Producte der Destillation der anderen oben genannten Materien sind. Durch Behandlung des rohen Steinkohlenöls mit Vitriolöl erhielt Williams 9 Gallonen eines sauren Magmas, aus welchem, nach längerem Kochen zur Beseitigung des Pyrrols und harzartiger Materien, auf dem schon früher beschriebenen Wege 3 Quart flüchtiger Basen abgeschieden wurden, von welchen der gröfsere Theil, obwohl viel Anilin vorhanden war, unter 188° überging. Dagegen schien kein Leucolin gegenwärtig zu sein. Die Scheidungsmethode bestand in fractionirter Destillation, Behandlung mit Salpetersäure zur Zerstörung des Anilins und fractionirter Krystallisation der Platinsalze (1). Nach mehreren Rectificationen wurde eine bei etwa 116° siedende Portion erhalten, in welcher das bei 115° siedende Pyridin $C_{10}H_5N$ enthalten sein mufste; auch zeigte die Analyse des Platinsalzes die Anwesenheit desselben. Es verwandelte sich ferner dieses Salz, was characteristisch für das Pyridin ist, nach mehrtägigem Kochen mit Wasser in ein unlösliches Pulver, das salzs. Platinopyridin, von der Zusammensetzung $C_{10}H_8PtN, 2HCl$, wie sie Anderson (vgl. S. 553) festgestellt hat. — Die zwischen 150° und 155° überdestillirte Portion enthielt, neben Picolin, das Lutidin, $C_{14}H_9N$. Collidin, $C_{16}H_{11}N$, konnte nur in geringer Menge (in 3 Quart etwa 3 bis 4 Quentchen) und Parvolin in diesem Theil des rohen Oels gar nicht nachgewiesen werden. Der Steinkohlentheer enthält demnach Glieder dreier Reihen homologer Basen — der Pyridin-, Anilin- und Leucolin-Reihe nämlich, da, wenn Leucolin und Chinolin identisch sind, im Lepidin schon ein zweites Glied der letzteren Reihe existirt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 495.

Bekanntlich erleiden die Platindoppelsalze organischer Basen beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid eine Zersetzung, welche — wie bei dem Narcotin, wo dieser Vorgang genauer ermittelt ist — ein wahrer Oxydationsprocefs ist, sofern die Resultate ähnlich sind, wie bei der Einwirkung von Manganhyperoxyd oder Salpetersäure. Anderson (1) hat nun gefunden, dafs die reinen Platindoppelsalze beim Kochen mit Wasser eine andere Zersetzung erleiden, deren Erfolg wesentlich von der Beständigkeit der Base abhängig ist. Bei weniger leicht zersetzbaren Basen erhält man einfachere Resultate. In seiner vorläufigen Mittheilung bespricht Anderson in dieser Beziehung das Verhalten des Pyridins und Picolins, zweier durch ihre Beständigkeit und namentlich durch ihre geringe Oxydirbarkeit ausgezeichneten Basen. — Wenn man von überschüssigem Platinchlorid sorgfältig befreites Pyridinplatinchlorid in seiner wässerigen Lösung einige Stunden im Sieden erhält, so scheidet sich ein schön schwefelgelbes krystallinisches Pulver aus, dessen Bildung erst nach 5- bis 6tägigem Sieden beendet ist. Filtrirt man das gelbe Pulver vor der vollständigen Umwandlung ab, so setzt das Filtrat schön goldgelbe, dem Jodblei ähnliche Blättchen ab. Das gelbe Pulver ist unlöslich in Wasser und in Säuren und wird durch Kali in der Kälte nur langsam, rascher beim Sieden, unter Freiwerden von Pyridin zersetzt. Es ist das Salz einer dem Platinamin analogen Base, welche Anderson *Platinopyridin* nennt. Seine Formel ist $C_{10}H_{8}PtN$, 2 HCl, wonach die Zersetzung einfach in dem Austreten von Salzsäure, nach der Gleichung : $C_{10}H_{5}N$, HCl, $PtCl_2$ = $C_{10}H_{8}PtN$, 2 HCl + HCl, bestünde. Diese Zersetzung läfst sich beschleunigen durch Zusatz einer zur Sättigung der austretenden Salzsäure gerade hinreichenden Menge Pyridin. — Das Platinopyridin läfst sich durch Alkalien

Zersetzung von Pyridin und Picolin durch Platinchlorid.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 199; Chem. Centr. 1856, 2; aus den Proc. of the Royal Soc. of Edinb. III in Ann. ch. phys. [3] XLV, 366.

Zersetzung von Pyridin und Picolin durch Platinchlorid.

aus dem zweifach-salzs. Salz nicht abscheiden, aber durch Kochen desselben mit Silbersalzen werden, wiewohl nur sehr langsam, die entsprechenden Salze der neuen Base gebildet. Wird das zweifach-salzs. Salz mit 2 Aeq. schwefels. Silberoxyd gekocht, so verliert es allmälig seine Farbe und die gelbe Lösung enthält schwefels. Platinopyridin, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Das chroms. Salz $C_{10}H_{3}PtN$, HO, CrO_3 erhält man als schön orangerothen Niederschlag beim Vermischen von zweifach-chroms. Kali mit dem schwefels. Salz. — Die goldgelben Blättchen, welche sich bilden, wenn das Sieden der Lösung des Pyridin-Platindoppelsalzes vor der vollständigen Umwandlung des letzteren unterbrochen wurde, haben die Formel $C_{10}H_{5}N$, HCl, $PtCl_2 + C_{10}H_{3}PtN$, 2 HCl, wonach sie also eine Doppelverbindung aus dem ursprünglichen Platindoppelsalz mit dem salzs. Platinopyridin wären. Kocht man das Pyridinplatinchlorid mit einem Ueberschufs der Base, so erhält man eine dunkle Lösung, die nach dem Verdampfen und Wiederbehandeln mit Wasser einen krystallinischen, nur wenig in Wasser löslichen Rückstand läfst, der aus siedendem Alkohol in kleinen nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. Seine Analyse entsprach der Formel $C_{10}H_{4}PtN$, HCl, wonach er also salzs. Platosopyridin, entsprechend dem salzs. Platosamin wäre. Durch Einwirkung von salpeters. und von schwefels. Silberoxyd entstehen die entsprechenden Salze dieser Base.

Das Platindoppelsalz des Picolins liefert erst nach 8- bis 10tägigem Sieden, bei Zusatz von etwas Picolin aber schon nach wenigen Stunden, das in Wasser unlösliche zweifach-salzs. Platinopicolin. Die Doppelverbindung dieses letzteren mit dem ursprünglichen Salz, $C_{12}H_{7}N$, HCl, $PtCl_2 + C_{12}H_{5}PtN$, 2 HCl, krystallisirt in Körnern und ist weit weniger löslich, als die entsprechende Pyridinverbindung. — Das Platinsalz des Aethylpyridins wird nur langsam, rascher wie es scheint bei Zusatz von etwas Pyridin zersetzt; fügt man aber Ammoniak zu, so wird die kochende

Lösung schon nach wenigen Minuten vollkommen entfärbt und liefert dann mit kohlens. Ammoniak einen weifsen Niederschlag, welcher der Analyse zufolge anderthalb salzs. und kohlens. Diplatinamin (Raewsky's kohlens. Salz) (1) ist. Die Einwirkung des Ammoniaks erklärt sich nach der Gleichung : $C_{14}H_9N$, HCl, $PtCl_2 + 3 NH_3 = N_2H_4Pt$, HCl $+ C_{14}H_9N$, HCl $+ NH_4Cl$. Das Salz N_2H_4Pt, HCl scheint identisch zu sein mit dem von Gerhardt (2) durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak erhaltenen. — Aethylaminplatinchlorid verwandelt sich beim Kochen, wenn überschüssige Base vorhanden ist, in bald gelbe, bald purpurrothe Krystalle, welche salzs. Platosäthylamin zu sein scheinen. Anilinplatinchlorid wird sehr leicht zersetzt, ohne dafs jedoch bestimmte Producte zu entstehen scheinen. — Anderson bemerkt noch, dafs die Existenz der vorstehenden Verbindungen von Einflufs auf die jetzigen Ansichten über die Constitution der Basen sein müsse. Pyridin und Picolin seien, sofern sie durch Aufnahme eines Aequivalents eines Alkoholradicals in fixe Basen übergehen, nach der gewöhnlichen Ansicht Nitrilbasen, in welchen der ganze Wasserstoffgehalt des Ammoniaks durch drei verschiedene Radicale ersetzt ist, während doch die Bildung obiger Platinbasen zeige, dafs sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthielten.

Zersetzung von Pyridin und Picolin durch Platinchlorid.

Wurtz (3) glaubt, die von Anderson beobachteten Thatsachen liefsen sich in Einklang bringen mit den bestehenden Ansichten durch die Annahme, dafs das Platin nicht sowohl den Wasserstoff des Ammoniak-Molecüls, als auch den Wasserstoff der Radicale selbst ersetzen könne.

A. Frapolli und L. Chiozza (4) haben aus Nitrocumarin, durch Behandeln desselben nach dem Verfahren

Cumaramin.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 455; f. 1850, 339. — (2) Jahresber. f. 1849, 289. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLV, 369. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 252; J. pr. Chem. LXVI, 342; Cimento I, 414.

Cumaramin. von Béchamp, eine organische Base erhalten, welche sie *Cumaramin* nennen. Erwärmt man Nitrocumarin im Wasserbade mit einem Gemenge von verdünnter Essigsäure und Eisenfeile, so scheidet sich Eisenoxyd in reichlicher Menge ab, und beim Erkalten bilden sich gelbe Nadeln an den Wandungen des Gefäfses. Zur vollständigen Einwirkung läfst man die Substanzen 24 Stunden lang in Berührung und filtrirt das gefällte Eisenoxyd von dem essigs. Eisenoxydul ab (was während des Verdampfens wiederholt werden mufs). Aus dem heifsen Filtrat setzen sich gelbe Krystallnadeln von Cumaramin ab, von welchem man eine weitere Menge durch Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Verdampfen erhält. Durch Umkrystallisiren aus Wasser (wobei jedoch ein Theil zersetzt wird) erhält man die Base rein. Sie bildet dann schöne prismatische, oft 6 bis 8 Centimeter lange Nadeln von röthlich-gelber Farbe. Sie lösen sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem, ebenso in Alkohol. In Aether ist die Base fast unlöslich. Sie schmilzt zwischen 168 und 170°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Blättchen, und destillirt bei raschem Erhitzen unter Bräunung als schweres, zu gelben Krystallen erstarrendes Oel, dem eine kleine Menge eines ölartigen, nach Anilin riechenden Körpers beigemengt ist. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_7NO_4$. Mit Salzsäure bildet das Cumaramin ein leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Salz; Platinchlorid erzeugt in seiner Lösung einen gelben krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von der Formel $C_{18}H_7NO_4$, HCl, $PtCl_2$. Durch ätzende Alkalien wird das Cumaramin in der Siedehitze rasch zersetzt; aus der mit einer Säure neutralisirten Flüssigkeit fallen braune Flocken nieder.

Phtalidin. L. Dusart (1) hat durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrophtalin. $C_{16}H_7NO_4$ (vgl. diesen Be-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 332; Compt. rend. XLI, 498; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 188; Chem. Centr. 1856, 7.

richt bei Naphtalin und davon sich Ableitendem) eine organische Base erhalten, welche er *Phtalidin* nennt. Sie hat die Formel $C_{16}H_9N$. Zu ihrer Darstellung erwärmt man die Mischung der alkoholischen Lösungen von Nitrophtalin und Schwefelammonium während einiger Stunden auf 50°, destillirt dann den Alkohol zum gröfseren Theil ab, bringt den Rückstand bei gelinder Wärme fast zur Trockne, behandelt ihn mit verdünnter Salzsäure und versetzt den nach dem Erkalten filtrirten Auszug mit Kali. Es entsteht hierbei zuerst ein weifser Niederschlag, welcher sich in der noch vorhandenen überschüssigen Säure mit blauer Farbe löst; durch überschüssiges Alkali wird die Base vollständig in fleischfarbenen, später roth werdenden Flocken gefällt. Der auf dem Filter gewaschene Niederschlag wird bald krystallinisch. Das Phtalidin schmilzt bei 22°, im Moment des Erstarrens steigt das Thermometer auf 34°,5 und bleibt hier einige Zeit constant. Nach dem Schmelzen ist das Phtalidin roth wie Realgar, sein Geruch erinnert an den des Naphtalidins, es schmeckt beifsend und unangenehm. Es beginnt bei 255° zu sieden, die Temperatur steigt aber rasch unter Zersetzung der Base. Das Phtalidin löst sich in heifsem Alkohol und Aether in allen Verhältnissen; seine wässerige Lösung reagirt nicht alkalisch (wohl aber die Dämpfe der Base), und setzt nach einigen Tagen lange Nadeln ab. Quecksilberoxydulsalze werden von Phtalidin grau, Quecksilberoxydsalze gelb gefällt; salpeters. Silberoxyd wird reducirt; Goldchlorid schwärzt es; Chlorwasser verwandelt es in eine gelblich-weifse Substanz. Saures Eisenchlorid erzeugt mit dem Phtalidin, ähnlich wie mit Morphin und Salicylsäure, nach einigen Minuten eine schön blaue Färbung, woran man noch geringe Mengen der Base erkennen kann. Mit fast allen Säuren bildet es krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz zersetzt sich sehr rasch. Das veilchenblaue salzs. Salz ist $C_{16}H_9N$, HCl; das salpeters. Salz, $C_{16}H_9N$, NO_5, HO, ent- Phtalidin.

Phtalidin. steht durch Sättigen der alkoholischen Lösung der getrockneten Base; das schwefels. Salz, $C_{16}H_9N, SO_3, HO$ ist weniger löslich in Alkohol, als die vorhergehenden. — Das Aethylphtalidin, $C_{20}H_{13}N = C_{16}H_8(C_4H_5)N$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, dem Phtalidin ähnlich, aber stärker riechend und ohne Zersetzung destillirbar. Sein salzs. Salz krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, ebenso das jodwasserstoffs.; letzteres verliert bei 110° etwas Jod.

Amarin. Lophin. Erhitzt man, nach A. Gößmann (1), in ähnlicher Weise, wie für die Darstellung von Aethylamin (Jahresber. f. 1854, 479), die trockene Verbindung von saurem schwefligs. Ammoniak und Bittermandelöl, vermischt mit dem 3 bis 4 fachen Volum trockenem Kalkhydrat, rasch in einer Retorte auf etwa 180 bis 200°, so beschlägt sich anfangs der Retortenhals mit einer weißen Substanz, die später in ölartigen Tropfen in die Vorlage abfließt. Diese Substanz ist Amarin. War die Operation richtig geleitet, so findet man das Amarin theils in der Vorlage suspendirt in einer von etwas Bittermandelöl milchicht getrübten ammoniakalischen Flüssigkeit, theils im untern Theil des Retortenhalses; im obern Theil desselben findet sich stets mehr oder weniger Lophin, theils in büschelförmig gruppirten Nadeln frei in die Retorte hineinstehend, theils in Form glasiger Massen. Das Amarin erhält man rein durch Auflösen in Alkohol und Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren mit Thierkohle. Das Lophin erhält man schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle in blendend weißen, bei 265° schmelzenden und unverändert flüchtigen Nadeln. Die Analyse stellte fest, daß die beiden so erhaltenen Körper in der That identisch mit Amarin $C_{42}H_{18}N_2$ und

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 329; J. pr. Chem. LXV, 245; Pharm. Centr. 1855, 266; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 161; Ann. ch. phys. [3] XLV, 123.

mit Lophin $C_{46}H_{17}N_2$ sind. Zur Darstellung beider Basen kann man auch einfach eine concentrirte Lösung von saurem schwefligs. Ammoniak mit der entsprechenden Menge in etwas Alkohol gelösten Bittermandelöls mischen, im Wasserbad rasch zur Trockne eindampfen und die so erhaltene Masse unmittelbar mit Kalk destilliren.

R. Davidson (1) hat die nachstehenden neuen Verbindungen des Furfurins beschrieben. *Jodwasserstoffs. Furfurin*, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HJ + 2 HO, durch Auflösen der Base in der Säure, oder durch Zersetzen des salzs. Salzes mit Jodkalium erhalten, bildet feine farblose, schief-vierseitige Prismen, die in 55 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol und Aether löslich sind. Das *bromwasserstoffs.*, analog zusammengesetzte Salz bildet kurze, prismatische, in 26 Th. Wasser lösliche Nadeln. — *Zweifach-chroms. Furfurin*, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HO, 2 CrO_3, ist ein orangegelbes, in kaltem Wasser wenig lösliches, beim Trocknen braun werdendes Pulver. — Das *zweifach-schwefels. Salz* krystallisirt unregelmäfsig, zuweilen in rhombischen Tafeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind und schon bei 100° schmelzen; das neutrale Salz krystallisirt in flachen Nadeln. — In Wasser vertheiltes Furfurin löst sich beim Durchleiten von Kohlensäure allmälig auf, aber beim Verdunsten an der Luft krystallisirt wieder die reine Base. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Furfurin mit Jodäthyl auf 100° in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhält man *jodwasserstoffs. Aethylfurfurin* $C_{30}H_{11}(C_4H_5)N_2O_6$, HJ. Dieses Salz scheidet sich aus einer heifsen Lösung als gummiartige Masse, beim freiwilligen Verdunsten aber in schönen Krystallen aus, deren Grundform das schiefe Prisma ist. Es löst sich in 36 Th. Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Durch Behandlung seiner Lösung mit Silberoxyd erhält man das Aethylfurfurinhydrat, $C_{34}H_{16}N_2O_6$, HO,

Furfurin.

(1) Aus dem Edinb. New Phil. Journ., new series, II, 284 in Pharm. Centr. 1855, 851.

Furfurin. als syrupförmige, in Alkohol leicht, in Wasser wenig lösliche Masse, welche bei 100° das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Das salzs. Platindoppelsalz ist = $C_{34}H_{16}N_2O_6$, HCl, $PtCl_2$. Bei weiterer Behandlung des Aethylfurfurins mit Jodäthyl wird kein weiteres Radicaläquivalent aufgenommen. — Durch Behandlung von Furfurin mit Jodamyl erhält man nach 4 Tagen das *jodwasserstoffs. Amylfurfurin*, $C_{40}H_{22}N_2O_6$, HJ, welches eine in Wasser schwer lösliche, gummiartige Masse bildet, die jedoch auch in strahligen Krystallmassen erhalten werden kann. Das Amylfurfurinplatinchlorid, $C_{40}H_{22}N_2O_6$, HCl, $PtCl_2$, ist ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

L. Svanberg und Bergstrand (1) haben die nachstehenden Salze des Furfurins untersucht. Die dazu dienende Base wurde nach Fownes Vorschrift durch Binden an Oxalsäure und Behandeln mit Blutkohle gereinigt; durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser erreiche man dasselbe. Völlig trockenes Furfurin ist, wie auch seine Salze, an der Luft unveränderlich, nur im feuchten Zustande wird es rasch graugrün, gelbbraun oder roth. — *Saures schwefels. Furfurin*, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HO, SO_3 + HO, SO_3 + 7 HO. Aus der Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure scheiden sich vierseitige kurze Prismen aus, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser. An der Luft verliert das Salz sein Krystallwasser, in der Wärme wird es zersetzt. Ein neutrales schwefels. Salz liefs sich nicht darstellen; seine Lösung setzt beim Verdampfen ein schwarzbraunes Pulver ab und Ammoniak fällt dann aus dem Filtrat die Base als zähe amorphe Masse aus. — *Phosphors. Furfurin* : *a.* $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HO, 2 HO + PO_5. Versetzt man eine kochend heifse alkoholische Lösung der Base mit einem starken Ueberschufs von ge-

(1) J. pr. Chem. LXVI, 229, aus Oefvers. af Acad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 309; Chem. Centr. 1856, 145; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 372.

wöhnlicher Phosphorsäure, so erhält man beim Erkalten silberglänzende, in der Mutterlauge nach und nach braungelb werdende, gerade vierseitige Prismen, die so kurz sind, dafs sie wie dünne Blätter aussehen. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, erst über 150° zersetzbar. Sie enthalten 20,7 pC. (berechnet 19,6 pC.) Phosphorsäure. *b.* $2(C_{30}H_{12}N_2O_6, HO), HO + PO_5$. Es krystallisirt aus der Lösung von 1 Aeq. des vorigen Salzes und 1 Aeq. Furfurin in warmem Alkohol in schiefen vierseitigen, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen. Gefunden wurden 12,1 (ber. 11,3) pC. Phosphorsäure. *c.* $3(C_{30}H_{12}N_2O_6, HO) + PO_5$. Es entsteht beim Vermischen einer Lösung des Salzes *a* mit einem starken Ueberschufs einer alkoholischen Furfurinlösung; es bildet lange, schiefe vierseitige Prismen, die luftbeständig und leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Es enthält 7,7 pC. Phosphorsäure. — *Pyrophosphors. Furfurin*, $2(C_{30}H_{12}N_2O_6, HO), PO_5 + 2HO$, bildet sich als krystallinische, leicht lösliche, glasige Kruste beim Verdampfen einer mit Pyrophosphorsäure neutralisirten alkoholischen Furfurinlösung. Gef. 11,7, ber. 11,5 Phosphorsäure. — *Metaphosphors. Furfurin* entstand als gummiähnliche neutrale, nicht weiter untersuchte Masse, beim Digeriren von metaphosphors. Baryt mit schwefels. Furfurin. — *Saures weins. Furfurin* krystallisirt in schiefen vierseitigen Prismen, aus deren Lösung durch Ammoniak die Base nicht gefällt wird. Furfurin.

O. Bacchetti (1) hat die Wirkung einiger künstlichen organischen Basen, namentlich des Amarins, $C_{42}H_{18}N_2$, des Furfurins, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, und des Anisins, $C_{48}H_{24}N_2O_6$, auf den thierischen Organismus untersucht. — 3 Gran essigs. Amarin verursachten, auf das subcutane Zellgewebe des inneren Schenkels eines Hundes gebracht, in ½ Stunde den Tod, unter vorausgehenden heftigen Convulsionen. 2 Gran desselben Salzes, in den Magen eines andern Hundes ein- Wirkung von Amarin, Furfurin u. Anisin auf den Organismus.

(1) Cimento II, 76.

Wirkung von Amarin, Furfurin u. Anisin auf den Organismus.

geführt, riefen nach 20 Minuten heftiges Zittern aller Glieder, momentane Convulsionen, reichlichen Speichelflufs, Schäumen, Erbrechen und ängstliche beschleunigte Respiration hervor, welche Erscheinungen ½ Stunde andauerten; nach 8 Stunden war das Thier wieder gesund. In 6 Versuchen mit Kaninchen und in 3 mit Meerschweinchen verursachte ein Gran essigs. Amarin, unter die Haut des Rückens oder des Schenkels applicirt oder in den Magen gebracht, nach 5 bis 10 Minuten allgemeines Zittern, mit Lähmung der vorderen Extremitäten, Convulsionen, und bei denjenigen Thieren, bei welchen die Substanz unter die Haut gebracht war, nach ¾ Stunden den Tod. Kleine Vögel, Frösche und Fische starben bei ähnlicher Anwendung des Salzes nach wenigen Minuten. Bacchetti hat ferner die wichtige Thatsache festgestellt, dafs das Hydrobenzamid, welches mit dem Amarin gleiche Zusammensetzung hat, und welches durch blofses Erhitzen auf 120 bis 130° in Amarin sich verwandelt, unter gleichen Verhältnissen und in gleicher Gabe bei Thieren angewendet nicht als Gift wirkt. — Essigs. Furfurin in der Gabe von einem Gran tödtete nach einer halben Stunde ein Meerschweinchen nach Application unter die Rückenhaut; ebenso starben kleine Vögel und Frösche bei äufserlicher wie innerlicher Anwendung von Bruchtheilen eines Grans. Anisin verhielt sich ähnlich, jedoch, wie auch das Furfurin, weniger energisch als das Amarin.

Base in der Copalche-Rinde.

Nach einer Angabe von J. E. Howard (1) enthält die Copalche-Rinde (nach Pereira von *Croton Pseudo-China* abstammend) eine bitter schmeckende organische Base, löslich in Aether, aus ihren Salzen als weifses Hydrat fällbar, und, wie das Chinin, mit Chlor und Ammoniak eine grüne Färbung gebend.

(1) Pharm. J. Trans. XIV, 319; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 458.

Th. Anderson (1) hat, im Anschluſs an seine früheren Mittheilungen über die krystallinischen Bestandtheile des Opiums (2), auch seine weiteren Untersuchungen über Meconin veröffentlicht. Das Meconin ist — wie wir schon früher (Jahresber. f. 1852, 542) vermutheten — in der That identisch mit dem Opianyl. Das Meconin erhielt Anderson aus der Mutterlauge des Narceïns (Jahresber. f. 1852, 538), aus welcher sich nach monatelangem Stehen nur Salmiak abgesetzt hatte, durch wiederholtes Schütteln derselben mit ¼ ihres Vol. Aether, in groſsen verschlossenen Flaschen und unter Erwärmen auf etwa 26°. Von dem nach 24 Stunden abgegossenen Auszug wurde der Aether abdestillirt und der dunkel-bernsteingelbe oder braune Syrup mit Wasser behandelt, wodurch eine terpentinartige Masse abgeschieden wurde, welche sich auf Zusatz von etwas Salzsäure theilweise löste, während der ungelöste Antheil zu einem dunkelgrauen krystallinischen Pulver erstarrte, welches abfiltrirt wurde. Die salzs. Lösung enthielt Papaverin; das krystallinische Pulver war unreines Meconin, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden weiſsen Nadeln, löst sich in 22 Th. siedendem und in 700 Th. Wasser von 15°,5, auch in Alkohol und in Aether. Es schmeckt bitter. In trockenem Zustande schmilzt es bei 110°, unter Wasser bei 77°; bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Rückstand und sublimirt zu schönen Krystallen. Es ist kaum löslicher in alkalischen Flüssigkeiten, als in Wasser und verbindet sich nicht mit Metalloxyden; durch Bleiessig wird es nicht gefällt. Durch die Analyse des Meconins erhielt Anderson dieselben Zahlen, wie früher Couerbe und Regnault. Er nimmt dafür die schon für das Opianyl

Meconin oder Opianyl.

(1) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. XXI, Part 1, 204; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 44; Chem. Centr. 1856, 450; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 105. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 537; f. 1854, 511.

Meconin oder Opianyl.

aufgestellte Formel $C_{20}H_{10}O_8$ an und behält den letzteren Namen für diesen Körper bei, da er seine Beziehung zur Opiansäure und somit auch zum Narcotin andeute, aus welchem es ebenfalls erhalten werden kann. — Das Opianyl löst sich reichlich in kalter concentrirter Salpetersäure, beim Erwärmen unter schwacher Entwickelung von rothen Dämpfen. Beim Verdünnen der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle in reichlicher Menge aus, welche durch Waschen und Auflösen in heifsem Alkohol rein erhalten werden. Das so erhaltene *Nitropianyl*, das nach Anderson's Analyse die Formel $C_{20}H_9(NO_4)O_8$ hat, bildet lange feine weifse Nadeln und Prismen; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und noch löslicher in heifsem Alkohol; es löst sich auch in Aether. Es schmilzt bei 160°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zersetzt sich, in einer Glasröhre erhitzt, plötzlich unter Abscheidung von Kohle. Es wird nicht durch Metallsalze gefällt; beim Kochen mit Alkalien, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich. Anderson hält es für identisch mit Couerbe's »Untersalpetermeconsäure«, obschon die Beschreibung der Eigenschaften der letzteren in manchen Puncten abweicht und Anderson auf dem von Couerbe angegebenen Wege einen anderen Körper erhielt, der wahrscheinlich ein weiteres Substitutionsproduct war. — Beim Einleiten von Chlorgas in eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Opianyl scheiden sich bald Krystalle von *Chloropianyl*, $C_{20}H_9ClO_8$, in reichlicher Menge aus; die nämliche Verbindung entsteht auch durch Schmelzen von Opianyl in trockenem Chlor. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es farblose Nadeln, welche sich kaum in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem, reichlicher in Alkohol und in Aether lösen. Es schmilzt bei 175° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. — Bei allmäligem Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Lösung von Opianyl scheiden sich Krystalle von *Bromopianyl*, $C_{20}H_9BrO_8$, aus, welches sich der

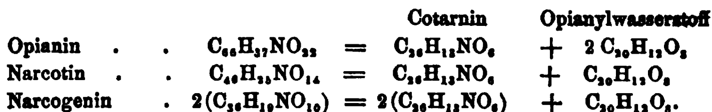
vorhergehenden Verbindung ähnlich verhält und bei 167° schmilzt. — Jod wirkt weder in alkoholischer Lösung noch in fester Form auf Opianyl ein. Ein jodhaltiges Substitutionsproduct, das *Jodopianyl*, $C_{20}H_{9}JO_{8}$, läfst sich indessen erhalten, wenn man eine wässerige Opianyllösung mit Chlorjod einige Tage an einem warmen Orte stehen läfst. Es bilden sich lange Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos sind, bei 112° schmelzen und obige Formel haben. — Bei gelindem Erwärmen von Opianyl mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd entwickelt sich Kohlensäure, während eine amorphe, nicht näher untersuchte Substanz in Lösung bleibt. Meconin oder Opianyl.

Anderson macht noch auf die Wichtigkeit aufmerksam, welche der Nachweis der Identität für das im Opium fertig gebildete Meconin und das aus Narcotin künstlich dargestellte Opianyl hat; er glaubt darin einen Ausgangspunct für die Erkenntnifs des Zusammenhangs sehen zu dürfen, in welchem die verschiedenen Bestandtheile des Opiums zu einander stehen. Er erinnert daran, dafs Morphin $C_{34}H_{19}NO_{6}$ und Codeïn $C_{36}H_{21}NO_{6}$ um $C_{2}H_{2}$, wie zwei homologe Substanzen, von einander differiren, obwohl sie nicht den Grad von Aehnlichkeit in den Eigenschaften darbieten, welcher sich sonst bei homologen Verbindungen findet. Thebaïn $C_{38}H_{21}NO_{6}$ und Codeïn $C_{36}H_{21}NO_{6}$ differiren um 2 C, Thebaïn $C_{38}H_{21}NO_{6}$ und Papaverin $C_{40}H_{21}NO_{8}$ um $C_{2}O_{2}$, Narceïn $C_{46}H_{29}NO_{18}$ und Narcotin $C_{46}H_{25}NO_{14}$ um 4 HO. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Narceïn erzeugt sich aber weder Opianyl noch Cotarnin, was auf eine gröfsere Verschiedenheit in der molecularen Construction des Narceïns und des Narcotins hindeutet. — Für das Opianin hatte Hinterberger zuerst die Formel $C_{66}H_{36}NO_{23}$, aufgestellt, welche er später in $C_{66}H_{36}N_{2}O_{21}$ umwandelte (1). Anderson berechnet aus Hinterberger's Analysen (unter der Voraussetzung, dafs der von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 471 und die Anmerkung daselbst.

Meconin oder Opianyl.

demselben zuerst gefundene Stickstoffgehalt der richtige sei) für das Opianin die Formel $C_{66}H_{37}NO_{22}$, welche dann zu den Formeln des Narcotins und des Narcogenins in folgender einfachen Beziehung stehen würde :



			Cotarnin		Opianylwasserstoff
Opianin . .	$C_{66}H_{37}NO_{22}$	=	$C_{26}H_{13}NO_{6}$	+	$2\,C_{20}H_{12}O_{8}$
Narcotin . .	$C_{46}H_{25}NO_{14}$	=	$C_{26}H_{13}NO_{6}$	+	$C_{20}H_{12}O_{8}$
Narcogenin .	$2(C_{36}H_{19}NO_{10})$	=	$2(C_{26}H_{13}NO_{6})$	+	$C_{20}H_{12}O_{8}$.

Anderson erwähnt noch, dafs er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Opiansäure einen Farbstoff erhalten habe, der mit Eisen- oder Alaunbeize alle Krappfarben hervorbringe. Da das Alizarin $C_{20}H_{6}O_{6}$ von der Opiansäure nur um 4 HO differirt, so betrachtet es Anderson vorläufig nicht als unmöglich, dafs der neue Farbstoff wirklich Alizarin sei.

Codeïn.

T. S. Hunt (1) fand das spec. Gew. von Codeïnkrystallen = 1,300.

Sanguinarin.

J. Schiel (2) hat das Chelerythrin analysirt und für dasselbe die nämliche Zusammensetzung wie für das Sanguinarin gefunden. Er berechnet jetzt für diese Base die Formel $C_{38}H_{16}NO_{8}$. Für ihre Darstellung hält er das nachstehende Verfahren für das vortheilhafteste. Man digerirt die Wurzel von *Sanguinaria Canadensis* (oder von *Chelidonium majus*) mit stark durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, fällt mit Ammoniak und löst den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in Aether. Aus der mit Thierkohle behandelten Lösung fällt auf Zusatz einer Lösung von Schwefelsäure in Aether das reine schwefels. Salz nieder.

Caffeïn.

P. Puccetti (3) stellt das Caffeïn aus Kaffeebohnen oder Thee nach folgenden Methoden dar, welche ihm eine reichlichere Ausbeute lieferten, als die gewöhnlich befolgten

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 416. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 220; J. pr. Chem. LXVII, 61. — (3) Cimento I, 118; Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 198; Pharm. Centr. 1855, 919.

Verfahrungsweisen. Das Decoct der Kaffeebohnen wird zur Extractconsistenz verdampft und dann mit Alkohol behandelt, welcher eine harzartige, dem Vogelleim ähnliche Materie ungelöst läfst. Die alkoholische Lösung wird mit gepulvertem Aetzkalk in geringem Ueberschufs behandelt und das Filtrat concentrirt, wo die unreine Base krystallisirt, welche durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle rein erhalten wird. Ein Pfund (= 288 Denari) Kaffee lieferte so 1 Denaro Caffeïn. — Die Theeblätter werden durch Abkochen mit Wasser erschöpft und die zuletzt in gelinder Wärme verdampften Auszüge zum dicken Extract gebracht. Auf jedes Pfund Thee werden dem Extract zwei Unzen zerriebenes kohlens. Kali zugemischt und die Masse nun entweder unmittelbar oder nach völligem Eintrocknen und Zerreiben zum feinen Pulver mit Alkohol vollkommen erschöpft. Der Alkohol wird durch Destillation zum gröfseren Theil wieder gewonnen, der Rückstand zur Krystallisation gebracht und die Base wie oben angegeben gereinigt. Grüner Thee liefert weniger Theïn als schwarzer; aus grünem Thee erhielt Puccetti 0,82 pC., aus schwarzem 1,16 pC., aus einer anderen Sorte 0,9, und aus schwarzem Congothee 2,55 pC. Caffeïn.

Durch Schabus' (1) krystallographische Bestimmung des Strychnins veranlafst, erinnert Kenngott (2) an seine in einer früheren Schrift (3) niedergelegten Messungen an Strychninkrystallen. Er hatte an diesen rhombischen Krystallen die Flächen $\infty P \,.\, \bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty \,.\, P \,.\, \infty\bar{P}\infty$ beobachtet, das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,0773 : 1,0550 bestimmt ($\infty P : \infty P = 91^\circ 12'$, im basischen Hauptschnitt $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 86^\circ 56'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 85^\circ 44'$), und Spaltbarkeit parallel ∞P gefunden. Strychnin.

(1) Jahresber. f. 1854, 516. — (2) Pogg. Ann. XCV, 613. — (3) Dissertatio de notione et principiis crystallologiae etc. (Breslau 1844).

Strychnin. W. B. Herapath (1) hat sich mit der optischen und chemischen Untersuchung einiger Verbindungen des Strychnins mit Jod beschäftigt. Eine dieser Verbindungen, deren Zusammensetzung sich der Formel $C_{42}H_{22}N_2O_4 + J_3$ nähert, krystallisirt in sechsseitigen Prismen, über deren optische Eigenschaften er einige vorläufige Mittheilungen gemacht hat (2). Die andere Verbindung, wahrscheinlich schwefels. Jodstrychnin, krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, die im reflectirten Licht prachtvoll grün, im durchfallenden tief blutroth sind.

Berberin. Stenhouse (3) fand in einer gelben, ihm von Desnaux übergebenen Rinde, welche die Eingeborenen von Abeocouta in Westafrika zum Gelbfärben benutzen, Berberin, wonach es wahrscheinlich ist, dafs die Rinde von einer Berberis oder einer Menisspermee abstammt.

Piperin. Bei der Untersuchung der *Cubeba Clusii* Miquel, des schwarzen Pfeffers von West-Afrika — hinsichtlich welcher Substanz es zweifelhaft ist, ob man sie als eine besondere Art Cubeben oder als eine Art Pfeffer betrachten soll —, fand Stenhouse (4), dafs darin Piperin enthalten ist. Die gepulverte Substanz wurde mit Holzgeist digerirt und dieser aus dem Auszug abdestillirt, der so erhaltene Rückstand in Alkohol gelöst und eine starke Lösung von Kali zugesetzt, wo sich ein braunes, nach einiger Zeit Krystalle absetzendes Oel abschied. Die Krystalle ergaben, durch Umkrystallisiren gereinigt, alle Eigenschaften und die Zusammensetzung (71,6 bis 71,8 pC. Kohlenstoff, 6,6 bis 6,7 Wasserstoff, 4,8 Stickstoff) des Piperins.

Veratrin. G. Merck (5) hat die Analyse von reinem und krystallisirtem Veratrin, dessen Darstellung ihm gelang, aus-

(1) Chem. Gas. 1855, 320; J. pr. Chem. LXVII, 63; Chem. Centr. 1856, 32. — (2) Phil. Mag. [4] X, 454. — (3) Pharm. J. Trans. XIV, 455; Ann. Ch. Pharm. XCV, 108; Pharm. Centr. 1855, 624. — (4) Pharm. J. Trans. XIV, 363; Ann. Ch. Pharm. XCV, 106; Pharm. Centr. 1855, 337. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 200; J. pr. Chem. LXVI, 348; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 244.

geführt. Beim gelinden Verdampfen einer verdünnten Auflösung von käuflichem Veratrin in möglichst wässerigem Weingeiste schied sich ein Theil der Base als weifses krystallinisches Pulver aus, gemengt mit einer braunen harzigen Masse; letztere liefs sich durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernen. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung des so erhaltenen krystallinischen Veratrins in höchst rectificirtem Weingeist bildeten sich oft ¼ Zoll grofse Krystalle der Base, welche die Gestalt von rhombischen Prismen hatten. Die Ausbeute war aber im Verhältnifs zum angewendeten amorphen Veratrin stets eine geringe. Die anfangs vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle verwittern an der Luft, werden porcellanartig und sehr zerreiblich. In kochendem Wasser sind sie unlöslich, werden aber trübe und verlieren ihre Form, ohne zu schmelzen. In Weingeist und Aether sind sie leichtlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich erst gelb, dann schön carminroth; in concentrirter Salzsäure lösen sie sich mit tief dunkelvioletter Farbe. Verdünnte Säuren neutralisirt das Veratrin vollkommen; die farblosen Lösungen trocknen zu gummiartigen Massen ein. Platinchlorid erzeugt in der salzs. Lösung einen in Wasser löslichen und Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag. Der Niederschlag mit Goldchlorid ist unlöslich in Wasser, aber krystallisirbar aus heifsem Weingeist in gelben, seideglänzenden, feinen Krystallen; er enthält 20,8 bis 21,2 pC. Gold. Für die Base fand Merck die Formel $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$, für das Golddoppelsalz $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$, HCl, $AuCl_3$ (berechn. 21,09 pC. Gold), und für das neutrale gummiartige, bei 100° getrocknete schwefels. Salz $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$, HO, SO_3.

Veratrin.

Nach A. Delondre (1) enthält das käufliche Veratrin nur 75 bis 85 pC. der Base. Er beobachtete, dafs bei der Darstellung derselben nach dem gewöhnlichen Verfahren

(1) J. pharm. [3] XXVII, 417.

Veratrin. leicht ein großer Verlust durch Zersetzung und Verflüchtigung entstehen könne, und hält die nachstehende Bereitungsmethode für zweckmäßiger. Die gepulverten Sabadillsamen werden in einem Faß, dessen durchlöcherter Boden mit einem engen Gewebe bedeckt ist, und welches über einem anderen Fasse steht, durch Deplacirung mit kaltem Wasser, das mit wenig Salzsäure angesäuert ist, erschöpft. Wenn die letzten Portionen der durchlaufenden Flüssigkeit eine saure Reaction zeigen, so gießt man reines Wasser auf; die Masse ist erschöpft, wenn die letzten Waschwasser mit Ammoniak keinen flockigen Niederschlag mehr geben. Man fällt nun den Auszug durch Kalilauge, die man in geringem Ueberschuß zusetzt; der erhaltene graue Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und in einer verschließbaren Flasche 4 Stunden lang zuerst mit dem doppelten, sodann mit dem gleichen Gewicht Aether behandelt; der Auszug hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten des Aethers in flachen Porcellanschalen das Veratrin, das im Dampfbade zu trocknen und dann mit der größten Vorsicht zu behandeln ist, da der Staub desselben heftige, von Delondre genauer beschriebene Zufälle hervorruft. Die so gewonnene Base verbrennt ohne Rückstand, löst sich in 6 Th. Aether, in 11 Th. Alkohol und in 20 Th. schwefelsäurehaltigem Wasser. Durch Neutralisiren der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunstenlassen an der Luft erhält man eine bernsteingelbe, halb durchsichtige, körnige, dem Honig ähnliche Masse, die außerordentlich leicht löslich ist. Nach Bouchardat's Versuchen zeigt dieses Salz keine Drehung des polarisirten Lichtes. — Der in Aether unlösliche Theil des rohen Veratrinniederschlages enthält neben einer harzigen, in Alkohol nicht löslichen Materie eine andere, in Alkohol lösliche Base, von weniger energischer Wirkung, welche als braunes Harz zurückbleibt. Delondre nennt sie *le vératrin*, zum Unterschied von der ersteren, welche bei ihm *la vératrine* heißt. Die von dem rohen Veratrinnieder-

schlag abgegossene alkalische Flüssigkeit hinterläfst beim Verdampfen ein Extract, aus welchem Aether wenig Veratrin aufnimmt. Seine Lösung in kaltem Wasser giebt beim langsamen Verdunsten Krystalle von Sabadillin, die nur schwierig von dem eben so leicht löslichen Gummiharze zu trennen sind. Veratrin.

H. How (1) hat die nachstehenden Verbindungen der unterschwefligen Säure mit organischen Basen beschrieben und analysirt. Sie wurden dargestellt, indem ihre weingeistigen, mit Schwefelammonium versetzten Lösungen mehrere Stunden oder Tage lang der Luft ausgesetzt wurden, oder durch Wechselzersetzung mit unterschwefligs. Natron. Die Salze sind durch ihre vollkommene Krystallisirbarkeit ausgezeichnet. Unterschwefligsaure Salze verschiedener organischer Basen.

Unterschwefligs. Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HO, S_2O_2 + 2HO, bildet weifse, undurchsichtige, in heifsem Wasser leicht, in 300 Th. kaltem Wasser lösliche Krystalle. Dieses Salz ist schon früher von Winckler und Wetherill (2) dargestellt und von letzterem auch, aber mit anderem Resultat, analysirt worden. — *Unterschwefligs. Cinchonin*, $C_{38}H_{22}N_2O_2$, HO, S_2O_2 + HO, bildet grofse, farblose, durchsichtige, vierseitige Prismen, leicht in heifsem und in 205 Th. kaltem Wasser löslich. — *Unterschwefligs. Morphin*, $C_{34}H_{19}NO_6$, HO, S_2O_2 + 4HO, bildet seideglänzende, dem salzs. Salze sehr ähnliche Nadeln. Es löst sich schon in 32 Th. kaltem Wasser und in 1050 Th. kaltem Weingeist. Bei 100° verliert es 2 At. Wasser. — *Unterschwefligs. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HO, S_2O_2 + 5HO. Rhombische Prismen, in 18 Th. kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol löslich, bei 100° 5 At. Wasser verlierend. — *Unterschwefligs. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, S_2O_2 + 3HO. Gröfsere rhombische Tafeln, in 114 Th. kaltem Wasser löslich und bei 100° 2 At. Wasser verlierend. — *Unterschwefligs. Brucin*, $C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO, S_2O_2 + 5HO.

(1) Aus dem Edinb. New Phil. Journ., new series, I, 47 in Pharm. Centr. 1855, 93. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 615.

Prismatische, in 105 Th. kaltem Wasser lösliche Nadeln; im leeren Raum über Schwefelsäure 1 At. Wasser verlierend. — Das *Papaverinsalz* ist löslich, das *Furfurinsalz* krystallisirt in farblosen Nadeln, und das *Anilinsalz* in perlglänzenden Schuppen.

Alkohole und dahin Gehöriges. Ueber Alkoholradicale im Allgemeinen.

Bezüglich der Alkoholradicale ist es bekanntlich ein Gegenstand wissenschaftlichen Streites gewesen (1), ob ihnen im freien Zustand dieselbe Formel beizulegen sei, welche ihnen in ihren Verbindungen zukommt, oder die verdoppelte, dem Aethyl z. B. C_4H_5 oder $C_8H_{10} = \frac{C_4H_5}{C_4H_5}$, dem Amyl $C_{10}H_{11}$ oder $C_{20}H_{22} = \frac{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}}$. Der Ansicht, den freien Radicalen kommen die verdoppelten Formeln zu oder es treten bei ihrem Freiwerden zwei Aequivalente von ihnen zusammen, entsprach die Erwartung, dafs sich auch s. g. gemischte Radicale darstellen lassen, Verbindungen zweier veerschiedener Radicale, wie z. B. $C_{14}H_{16} = \frac{C_4H_5}{C_{10}H_{11}}$. Diese Erwartung, obwohl schon vor einigen Jahren ausgesprochen, war indefs noch nicht experimentell bestätigt worden (2). Es ist diefs jetzt durch A. Wurtz (3) geschehen, welcher gezeigt hat, dafs durch dieselben Mittel, die zur Darstellung s. g. einfacher Radicale dienen, sich auch s. g. gemischte erhalten lassen. Bezüglich beider Arten von Radicalen hat er folgende Resultate erhalten.

Butyl, welches Kolbe (4) durch Electrolyse des valerians. Kali's, Wurtz (5) durch Zersetzung des Jodbutyls mittelst

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 344 ff. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 349 f. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 275; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVI, 364; Anzeige der Resultate Compt. rend. XL, 1285; Instit. 1855, 210; Arch. ph. nat. XXX, 73; J. pr. Chem. LXVI, 75; Pharm. Centr. 1855, 539; Chem. Gaz. 1855, 285. — (4) Er bezeichnete es als Valyl; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 559; f. 1849, 337. — (5) Jahresber. f. 1854, 571.

Kaliums schon früher erhalten hatten, stellt der letztere jetzt dar, indem er 100 Th. Jodbutyl mit 13 bis 14 Th. Natrium in einen Kolben bringt, in welchen das Verdampfende durch eine aufgesteckte mit Eiswasser kalt zu haltende Kühlröhre condensirt stetig zurückfliefst, die schon in der Kälte beginnende Einwirkung später durch Erhitzen befördert und zuletzt die Flüssigkeit im Sieden erhält, bis die anfänglich aufgetretene Bläuung des Natriums wieder verschwunden ist, von der dann im Kolben befindlichen weifsen Masse (mit Butyl getränktem Jodnatrium) das Butyl in einem bis zu 150° zu erhitzenden Oelbad abdestillirt, das Destillat wiederholt über Natrium rectificirt bis dieses darin blank bleibt, und bei der letzten Rectification das bei 105 bis 108° Uebergehende besonders auffängt. Das so erhaltene Butyl siedet bei 106°, hat das spec. Gew. 0,7057 bei 0°, die Zusammensetzung $C_{16}H_{18} = \frac{C_8H_9}{C_8H_9}$, die Dampfdichte 4,070, während sich die letztere für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet zu 3,939 ergiebt. Aus dem freien Butyl läfst sich keine Butylverbindung darstellen; bei Einwirkung von Chlor und Brom giebt es Substitutionsproducte unter Bildung von Chlor- oder Bromwasserstoff, durch Phosphorsuperchlorid wird es erst bei längerem Kochen unter Bildung von Phosphorchlorür, gechlortem Butyl und Chlorwasserstoff zersetzt, durch Chlorwasserstoff selbst bei der Temperatur des beinahe siedenden Oels nicht angegriffen; bei dem Ueberleiten von Butyl- und Joddampf über auf etwa 300° erhitzten Platinschwamm bildet sich viel Jodwasserstoff neben einer geringen Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, wahrscheinlich eines Substitutionsproducts. — *Amyl*, in entsprechender Weise wie das Butyl dargestellt, ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7413 bei 0° und 0,7282 bei 20°, der Zusammensetzung $C_{20}H_{22} = \frac{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}}$ und der Dampfdichte 4,956 (berechnet 4,907); es dreht, je

Ueber Alkoholradicale im Allgemeinen.

Ueber Alkoholradicale im Allgemeinen.

nachdem das zu seiner Darstellung verwendete Jodbutyl aus verschiedenen Proben Amylalkohol bereitet war (1), die Polarisationsebene des Lichtes in wechselndem Grade nach rechts. Auch aus dem freien Amyl liefs sich keine Amylverbindung darstellen. Bei längerem Zusammenstehen des Amyls mit rauchender Schwefelsäure (das gewöhnliche Schwefelsäurehydrat wirkt darauf nicht ein) tritt Schwärzung und dann Entwickelung von schwefliger Säure ein; bei dem Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in mittelst einer Kältemischung abgekühltes Amyl erfolgt langsam dieselbe Einwirkung, ohne Bildung einer gepaarten Schwefelsäure; Salpetersäure löst das Amyl bei anhaltendem Sieden, unter Bildung nicht genauer untersuchter Producte, unter welchen sich Valeriansäure nicht nachweisen liefs. Phosphorsuperchlorid wirkt erst bei längerem Sieden auf das Amyl ein unter Bildung von Chlorwasserstoff, Phosphorchlorür und Substitutionsproducten; von letzteren wurden $C_{20}H_{20}Cl_2$ (als eine bei etwa 215° siedende Flüssigkeit) und (bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Phosphorsuperchlorid) $C_{20}H_{18}Cl_4$ (eine neutrale, farblose, über 270° siedende Flüssigkeit) erhalten. — Die durch Zersetzung einer Mischung von 40 Th. Jodbutyl und 34 Th. Jodäthyl mittelst 11 Th. Natrium in der bei Butyl (S. 573) angegebenen Weise erhaltene Flüssigkeit ergab durch öftere fractionirte Destillation aufser Butyl das *Aethyl-Butyl* $C_{12}H_{14} = \begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}$ als eine bei 62° siedende leichtbewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7011 bei 0° und 3,053 Dampfdichte (berechnet 2,972). — In gleicher Weise wurde durch Zersetzung einer Mischung von Jodäthyl und Jodamyl mittelst Natriums und wiederholte fractionirte Rectification das *Aethyl-Amyl* $C_{14}H_{16} = \begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}$ als eine bei 88° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7069 bei 0° und 3,522 Dampfdichte (berechnet

(1) Vgl. bei Amylalkohol in diesem Jahresberichte.

3,455) erhalten; es dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts. — Das *Butyl-Amyl* $C_{18}H_{20} = \frac{C_8H_9}{C_{10}H_{11}}$, in entsprechender Weise dargestellt, ist eine bei 132° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7247 bei 0° und 4,465 Dampfdichte (berechnet 4,423). — Bei der Electrolyse einer mit reinem kohlens. Kali neutralisirten Mischung von 100 Th. Oenanthylsäure und 120 Th. Valeriansäure bei 0° schied sich eine durchdringend riechende ölartige Schichte aus, bei deren Rectification nur wenig (wahrscheinlich Caproën) unter 100°, ein anderer Theil (namentlich Butyl) bei 100 bis 140°, das meiste bei 140 bis 180° und nur noch wenig bei 180 bis 220° überging. Durch wiederholte fractionirte Rectification des bei 140 bis 180° Uebergegangenen wurde eine bei 150 bis 160° siedende Flüssigkeit, das *Butyl-Caproyl* $C_{20}H_{22} = \frac{C_8H_9}{C_{12}H_{13}}$, erhalten, deren Dampfdichte = 4,866 bis 4,917 (berechnet 4,907) gefunden wurde; das bei 180 bis 220° Uebergegangene enthielt *Caproyl* $C_{24}H_{26} = \frac{C_{12}H_{13}}{C_{12}H_{13}}$, welches (durch Sieden mit Kalium gereinigt) die Dampfdichte 5,983 (berechnet 5,874) ergab. — *Methyl-Caproyl* $C_{14}H_{16} = \frac{C_2H_3}{C_{12}H_{13}}$ wurde bei der Electrolyse einer Mischung von essigs. und önanthyls. Kali nur in geringer Menge erhalten; durch fractionirte Destillation der sich ausscheidenden ölartigen Flüssigkeit und Auffangen des gegen 85° Uebergehenden wurde es für sich dargestellt; es ergab die Dampfdichte 3,426 (berechnet 3,455).

Ueber Alkoholradicale im Allgemeinen.

Wurtz stellt die physikalischen Eigenschaften der s. g. einfachen und der s. g. gemischten Radicale zusammen, um zu zeigen, dafs sie Glieder einer regelmäfsigen Reihe sind, in welche die s. g. einfachen Radicale nur passen, wenn man ihnen die verdoppelten Formeln beilegt. Der regelmäfsige Zusammenhang zwischen den Formeln und den Eigenschaften erhellt aus folgender Tabelle :

Ueber Alkoholradicale im Allgemeinen.

		Spec. Gew. bei 0°	Dampfdichte beobachtet	Dampfdichte berechnet	Siedep.
Aethyl-Butyl .	$C_{12}H_{14}$	0,7011	3,053	2,972	62°
Aethyl-Amyl .	$C_{14}H_{16}$	0,7069	3,522	3,455	88
Methyl-Caproyl	$C_{14}H_{16}$	?	3,426	3,455	82
Butyl . .	$C_{16}H_{18}$	0,7057	4,070	3,939	106
Butyl-Amyl .	$C_{18}H_{20}$	0,7247	4,465	4,423	132
Amyl . .	$C_{20}H_{22}$	0,7413	4,956	4,907	158
Butyl-Caproyl .	$C_{20}H_{22}$	?	4,917	4,907	155
Caproyl . .	$C_{24}H_{26}$	0,7574	5,983	5,874	202

Auch die gleiche Bildungsweise der s. g. einfachen und der s. g. gemischten Radicale führt dahin, den ersteren die verdoppelten (eine Condensation des Dampfs auf 4 Volume ausdrückenden) Formeln beizulegen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Die Untersuchung der Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen ist auch im Jahre 1855 von mehreren Chemikern fortgesetzt werden. Frankland (1) und Löwig (2) haben ihre Ansichten über das Geschichtliche dieser Untersuchungen, und welcher Antheil an der Erkenntnifs dieser Klasse von Körpern jedem von ihnen zukomme, veröffentlicht. Berlé (3) hat eine vergleichende Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften dieser Verbindungen gegeben; er erörtert, ob dieselben wirklich als Radicale zu betrachten seien, spricht sich dafür bejahend aus, und erklärt sich gegen die von Frankland (4) versuchte Betrachtungweise dieser Verbindungen.

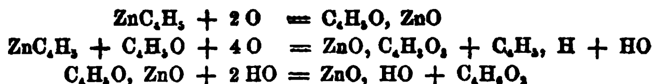
Zinkäthyl.

Frankland (5) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über metallhaltige organische Verbindungen (6), Versuche über das Zinkäthyl ausgeführt. Diese Verbindung, welche er schon früher (7), doch nur in klei-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 55; J. pr. Chem. LXV, 45. — (2) J. pr. Chem. LXV, 355. — (3) J. pr. Chem. LXV, 406. — (4) Jahresber. f. 1852, 575. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 28; J. pr. Chem. LXV, 22; im Ausz. Phil. Mag. [4] IX, 539; London R. Soc. Proc. VII, 303; Chem. Gaz. 1855, 158; Pharm. Centr. 1855, 545; Ann. ch. phys. [3] XLV, 114; Instit. 1855, 334. — (6) Jahresber. f. 1849, 418 f.; f. 1852, 569 ff. — (7) Jahresber. f. 1849, 418; f. 1852, 574.

nerer Menge, erhalten hatte, stellte er jetzt in gröfserer Menge dar, indem er in einem starken, luftdicht verschliefsbaren kupfernen Gefäfse 4 Unzen Zink auf 2 Unzen Jodäthyl, mit einem gleichen Volum Aether gemischt, 12 bis 18 Stunden bei etwa 130° einwirken liefs. Es ist, da das entstehende Zinkäthyl durch Wasser zersetzt wird, von Wichtigkeit, dafs jede Spur Feuchtigkeit bei dieser Einwirkung entfernt sei; das Gefäfs wie das Zink wurden bei hoher Temperatur getrocknet, und die Mischung von Jodäthyl und Aether zur vollständigen Befreiung von Wasser eine Zeit lang mit wasserfreier Phosphorsäure zusammen stehen lassen. Die Zersetzungsproducte wurden mittelst einer eigenen, ohne Zeichnung nicht wohl zu beschreibenden Vorrichtung in einer Kohlensäureatmosphäre überdestillirt und das Destillat dann, bei gleich sorgfältigem Abschlufs der atmosphärischen Luft, rectificirt; bei 118° wurde das eingesenkte Thermometer stationär, und bei dieser Temperatur ging reines Zinkäthyl über. Dieses ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, noch bei — 22° flüssig, von 1,182 spec. Gew. bei 18°, bei 118° ohne Zersetzung siedend; seine Zusammensetzung ist ZnC_4H_5, seine Dampfdichte wurde = 4,259 gefunden, während sie sich für die vorhergehende Formel und eine Condensation auf 2 Volume zu 4,251 berechnet. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt mit glänzender blauer grüngesäumter Flamme, unter Entwickelung dichter Dämpfe von Zinkoxyd und Bildung von Wasser und Kohlensäure. Zu Zinkäthyl, das durch Umgeben mit starrer Kohlensäure abgekühlt ist, kann hingegen Sauerstoff langsam zugeleitet werden, ohne dafs Entzündung erfolgt; es entstehen weifse Dämpfe und dann ein weifses Pulver, welches das noch rückständige Zinkäthyl einhüllt und die vollständige Oxydation desselben erschwert. Zum Zweck genauerer Untersuchung, wie Sauerstoff auf das Zinkäthyl einwirkt, liefs Frankland zu Zinkäthyl, das etwa mit seinem dreifachen Zinkäthyl.

Zinkäthyl. Volum an wasserfreiem Aether gemischt war, Sauerstoff langsam zutreten; die Absorption war zuerst rasch, unter Bildung weifser Dämpfe, später langsam, und dann entwickelte sich ein entzündliches Gas von allen Eigenschaften des Aethylwasserstoffs. Der Rückstand bildete, nach Verjagung des Aethers, eine weifse poröse amorphe Masse, welche Frankland als aus Aethyloxyd-Zinkoxyd (C_4H_5O, ZnO), essigs. Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat bestehend erkannte; die verschiedenen Phasen der langsamen Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl sind nach ihm ausgedrückt durch die Gleichungen:



$$ZnC_4H_5 + 2\,O = C_4H_5O,\ ZnO$$
$$ZnC_4H_5 + C_4H_5O + 4\,O = ZnO,\ C_4H_3O_3 + C_4H_5,\ H + HO$$
$$C_4H_5O,\ ZnO + 2\,HO = ZnO,\ HO + C_4H_6O_2$$

Das Zinkäthyl vereinigt sich also, unähnlich den anderen aus einem Metall und einem Alkoholradical bestehenden Körpern, nicht als Ganzes mit dem Sauerstoff, sondern zerfällt bei Einwirkung desselben zunächst in Aethyloxyd und Zinkoxyd, welche sich vereinigen und von welchen Körpern der erstere dann secundäre Umwandlungen erleidet. In ähnlicher Weise, das Zinkäthyl spaltend, wirken andere electronegative Substanzen ein. Jod wirkt auf reines Zinkäthyl heftig, unter Entwickelung von Wärme und Licht ein, weniger heftig auf das in Aether gelöste Zinkäthyl, bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwickelung, unter 0° ohne solche, und dann bilden sich nur Jodzink und Jodäthyl. Bei Zusatz von Brom zu Zinkäthyl, selbst wenn dieses in Aether gelöst und die Lösung auf — 15° abgekühlt ist, findet heftige Einwirkung und Explosion statt; bei langsamem Zutreten von Bromdämpfen zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl bilden sich Bromzink und Bromäthyl. Zinkäthyl entzündet sich in einer Atmosphäre von Chlorgas, unter Bildung von Chlorzink und Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle; bei gemäfsigterer Einwirkung würden sich ohne Zweifel Chlorzink und Chloräthyl bilden. Schwefel wirkt auf Zinkäthyl in ätherischer

Lösung nur wenig ein, aber bei gelindem Erwärmen bildet sich unter lebhafter Reaction Schwefeläthyl-Schwefelzink (Zink-Mercaptid C_4H_5S, ZnS) nebst etwas freiem Schwefeläthyl und Schwefelzink. Wasser zersetzt, wie Frankland schon früher angab, das Zinkäthyl augenblicklich unter Bildung von Zinkoxyd und Aethylwasserstoff, und die Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Schwefels wirken in entsprechender Weise darauf ein. Zinkäthyl.

Bei der Untersuchung der Stibäthyl-Verbindungen waren Löwig und Schweizer (1) zu dem Resultat gekommen, das Radical $Sb(C_4H_5)_3$ verbinde sich mit 2 Aeq. O, J, Br u. s. f. zu Oxyd, Jodid u. s. w., und entsprechende Formeln hatte dann Landolt (2) für die Verbindungen des Stibmethyls und Arsentriäthyls und Berlé (vgl. S. 586 ff.) für das Stibtriamyl angenommen. Löwig vermuthete indefs, da andere ähnliche metallhaltige Radicale sich mit Sauerstoff, Jod u. s. w. nach gleichen Aequivalenten verbinden, es könne in den Stibäthyl-Verbindungen 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalten sein, als früher darin angenommen wurde; das Jod-Stibäthyl könne z. B. $Sb(C_4H_5)_3H, J_2 = Sb(C_4H_5)_3J + HJ$, ein saures Salz sein. Er veranlafste Untersuchungen in dieser Richtung, die durch W. Merck (3) ausgeführt wurden, und letzterer ist der Ansicht, die Einwirkung von Stibäthyl auf das s. g. Jod-Stibäthyl zeige in der That, dafs das letztere $Sb(C_4H_5)_3J + HJ$ sei. Dieser Betrachtungsweise steht allerdings entgegen, dafs sich Jod mit dem Stibäthyl in weingeistiger oder ätherischer Lösung direct zu dem s. g. Jod-Stibäthyl zu vereinigen scheint. Einige Thatsachen, welche für die neue Betrachtungsweise sprechen, finden sich in dem Folgenden angeführt, wo wir hauptsächlich über das sicherste Stibäthylverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1850, 470. — (2) Jahresber. f. 1851, 501; f. 1853, 492; f. 1854, 533. — (3) J. pr. Chem. LXVI, 56; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 329; Pharm. Centr. 1855, 839; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 227.

Stibäthylverbindungen. Resultat von Merck's Untersuchungen, die Existenz von Verbindungen eines (jetzt als *Stibtriäthyl* bezeichneten) Radicals $Sb(C_4H_5)_3$ mit electronegativen Elementen nach gleichen Aequivalenten, berichten. Was Merck's Beweisführung zu Gunsten der neuen Betrachtungsweise im Ganzen betrifft, müssen wir, da ein Auszug sich nicht wohl geben läfst, auf die Abhandlung selbst verweisen.

Bei Mischung der Lösungen von Jod-Stibäthyl und Ammoniak in wasserfreiem Weingeist scheidet sich Nichts ab; bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume über Schwefelsäure entweicht zuerst das überschüssige Ammoniak, dann krystallisirt eine Verbindung $Sb(C_4H_5)_3$, J und zuletzt Jodammonium. Dieselbe Verbindung bildet sich bei Einwirkung von Stibäthyl auf Jod-Stibäthyl. Wird von einer ätherischen Lösung des Stibäthyls die eine Hälfte genau mit Jod gesättigt und die Flüssigkeit nach Zusatz der anderen Hälfte in einer Kohlensäureatmosphäre verdunsten gelassen, so scheiden sich zuerst Krystalle von $Sb(C_4H_5)_3$, J aus, und später kleinere, leichter lösliche Krystalle von anderer Form, welche Merck als $Sb(C_4H_5)_3H$, J betrachtet. Die Verbindung $Sb(C_4H_5)_3$, J, Jod-Stibtriäthyl, krystallisirt, am besten aus der ätherischen Lösung, in farblosen harten glänzenden Octaëdern oder Tetraëdern; sie löst sich auch in Wasser und in Weingeist, ist geruchlos, und verändert sich nicht an der Luft. Bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu ihrer Lösung bildet sich sogleich das (früher als $Sb(C_4H_5)_3$, J_2, jetzt als $Sb(C_4H_5)_3$, J + HJ betrachtete) s. g. Jod-Stibäthyl. — Das Jod-Stibtriäthyl zersetzt sich in wässeriger Lösung mit Bromquecksilber zu sich ausscheidendem Jodquecksilber und gelöst bleibendem Brom-Stibtriäthyl. Eine entsprechende Zersetzung zeigt es mit Quecksilberchlorid; die nach der Zersetzung äquivalenter Mengen beider Substanzen filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Concentriren das Chlor-Stibtriäthyl $Sb(C_4H_5)_3$, Cl als eine weifse strahlige, äufserst zerfliefsliche Masse, aus deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure sich sogleich das

s. g. Chlor-Stibäthyl (jetzt als $Sb(C_4H_5)_3$, Cl + HCl be- Stibäthylverbindungen. trachtet) als farblose Flüssigkeit ausscheidet. — Wird das Jod-Stibtriäthyl in wässeriger Lösung mit frischgefälltem Silberoxyd behandelt, so geht Stibtriäthyl-Oxyd in Lösung über; wird das Filtrat von etwas aufgelöstem Silberoxyd durch vorsichtigen Zusatz von Jodwasserstoffsäure befreit (Salzsäure ist nicht anwendbar, da das Chlorsilber etwas in wässerigem Stibtriäthyl-Oxyd löslich ist) und, zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure, verdunstet, so bleibt ein wasserheller dicker syrupartiger Rückstand, welcher sich leicht und unter starker Wärmeentwickelung in Wasser, leicht auch in Weingeist, aber nur wenig in Aether löst, geruchlos ist, intensiv bitter und beifsend schmeckt, sich wie Kalilauge anfühlt, und bei 100° etwas flüchtig zu sein scheint. Das so dargestellte Stibtriäthyl-Oxyd ist eine starke Base; es fällt Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd aus ihren Salzen, ohne die Niederschläge im Ueberschusse zugesetzt wieder zu lösen; es verhält sich ebenso gegen die Salze des Manganoxyduls, Eisenoxyduls und Eisenoxyds; es fällt Zinkoxyd- und Thonerdesalze, und löst im Ueberschusse zugesetzt diese Niederschläge wieder auf. Es bildet Salze (diese wurden im Allgemeinen durch Zersetzung der entsprechenden Silbersalze mit Jod-Stibtriäthyl dargestellt), welche leichtlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist sind, bitter schmecken und nicht brechenerregend wirken. Das schwefels. Salz, $Sb(C_4H_5)_3O, SO_3$ hinterblieb bei dem Verdunsten der Lösung als eine durchsichtige gummiartige, an der Luft leicht zerfliefsliche Masse; das salpeters. Salz $Sb(C_4H_5)_3O, NO_5$ als eine nicht zerfliefsende strahlige Masse, deren Lösung in verdünnter Salpetersäure bei dem Abdampfen ein saures Salz (das früher s. g. salpeters. Stibäthyl-Oxyd) giebt; das kohlens. und das essigs. Salz konnten nicht krystallinisch erhalten werden. — Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte weingeistige Lösung des Stibtriäthyl-Oxyds gab beim Verdunsten Krystalle der sonst als Schwefel-Stibäthyl bezeichneten, jetzt als $Sb(C_4H_5)_3$, S + HS betrachteten Verbindung.

Stibäthylium.

Es wurde in früheren Berichten erwähnt, dafs Löwig und Schweizer (1) bei der Bereitung des Stibäthyls aus Antimonkalium und Jodäthyl manchmal Krystalle in dem zuerst Uebergehenden sich bilden sahen, welche sie für Jod-Stibäthyl $Sb(C_4H_5)_3, J_2$ hielten, und dafs später Landolt (2) durch die an der entsprechenden Methylverbindung erhaltenen Resultate dazu geführt wurde, diese Krystalle als $Sb(C_4H_5)_4$, J, dem Jod-Stibmethylium analog zusammengesetzt, zu betrachten. Die Bildung dieser Verbindung aus Jodäthyl und Stibäthyl und die anderen Verbindungen des in ihr enthaltenen Radicals, des *Stibäthyliums* $Sb(C_4H_5)_4$, sind jetzt der Gegenstand von weiteren Untersuchungen R. Löwig's (3) gewesen.

Jodäthyl und Stibäthyl mischen sich in allen Verhältnissen, wirken indessen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder (bei Gegenwart von Wasser) nur sehr langsam auf einander ein, während bei dem Erhitzen auf 100° in verschlossenen Gefäfsen die Vereinigung zu *Jod-Stibäthylium* rasch und unter Wärmeentwickelung erfolgt. Zur Darstellung dieser Verbindung bringt Löwig eine Mischung gleicher Volume Jodäthyl und Stibäthyl in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte Retorte, füllt den übrigen Raum derselben fast vollständig mit Wasser (mindestens der 6- bis 8fachen Menge von der der Mischung), schmilzt den Hals der Retorte zu und erhitzt diese 2 bis 3 Stunden lang in kochendem Wasser; die hierbei entstehende wässerige Lösung von Jod-Stibäthylium giebt nach langsamem Verdunsten auf dem Wasserbad (gelbliche Färbung wird durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak verhütet) Krystalle. Diese sind bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels grofse durchsichtige hexagonale Säulen, bei dem Erkalten

(1) Jahresber. f. 1850, 471. — (2) Jahresber. f. 1851, 502. — (3) J. pr. Chem. LXIV, 415; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 322; Pharm. Centr. 1855, 385; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 373; Chem. Gaz. 1855, 266; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 260.

einer heifs gesättigten Lösung kleine spiefsige Nadeln, von Stibäthylium.
der Zusammensetzung $Sb(C_4H_5)_4$, J + 3 HO; das Krystallwasser entweicht bei 100°. (Manchmal, namentlich aus der warmen Lösung, scheidet sich nach Löwig ein Theil des Salzes in warzenförmigen Krystallbüscheln von der Zusammensetzung 2 [$Sb(C_4H_5)_4$, J] + 3 HO ab.) Das Salz ist geruchlos, es schmeckt intensiv bitter; 100 Th. Wasser lösen bei 20° 19,02 wasserfreies Salz; es löst sich leichter in wasserfreiem Weingeist, wenig in Aether. — Bei Zusatz von wässerigem Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Jod-Stibäthylium entsteht ein weifser, bei gelinder Wärme zu öliger Flüssigkeit schmelzender Niederschlag; wird in der Wärme das Quecksilberchlorid so lange vorsichtig zugesetzt, als sich ölige Tropfen ausscheiden, so enthält die Flüssigkeit reines Chlor-Stibäthylium, und das Gefällte ist eine Verbindung 3 HgJ + $Sb(C_4H_5)_4$, J. Letztere löst sich nicht in Wasser noch in Aether, schwierig in kochendem Weingeist, und scheidet sich aus der letzteren Lösung in weifsen hexagonalen Säulen aus, die sich an der Luft nicht verändern; die krystallisirte Verbindung schmilzt in Wasser von etwa 70° zu einer hellgelben ölartigen Flüssigkeit, die im Wasser erkaltend zu einer weifslichen, allmälig (namentlich beim Berühren und Ritzen) sich röthenden Masse wird; aus der Lösung der roth gewordenen Verbindung in kochendem Weingeist scheiden sich wieder die weifsen Krystalle aus. — Jod-Stibäthylium wird aus seiner Lösung durch zugesetztes Jodquecksilber vollständig ausgefällt; wird frisch gefälltes Jodquecksilber zugesetzt, so lange die Farbe desselben sich verändert, und der Ueberschufs durch Zusatz von etwas Jod-Stibäthylium und längeres Schütteln mit warmem Wasser entfernt, so erhält man die Verbindung 3 HgJ + 2 [$Sb(C_4H_5)_4$, J], welche beim Erwärmen zu einer gelben öligen Flüssigkeit schmilzt, in Wasser und in Aether unlöslich, in kochendem Weingeist schwierig löslich ist und aus letzterer Lösung in weifsen Säulen krystallisirt (die krystallisirte Verbindung er-

Stibäthylium. starrt nach dem Schmelzen in Wasser zu einer grünlich-gelben, aber sich nicht röthenden, wachsartigen Masse).

Chlor-Stibäthylium, wie S. 583 angegeben durch genaue Zersetzung von 4 Aeq. Jodverbindung mittelst 3 Aeq. Quecksilberchlorid in Lösung erhalten, krystallisirt aus dieser über Schwefelsäure in wasserhaltigen leichtzerfliefslichen Nadeln; es schmeckt sehr bitter, löst sich auch in Weingeist, und ist bei 100° getrocknet ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $Sb(C_4H_5)_4$, Cl. — Aus der Mischung der Lösungen von 1 Aeq. Jod-Stibäthylium und 3 Aeq. Quecksilberchlorid scheidet sich im Wasserbad die S. 583 besprochene Joddoppelverbindung und aus der wässerigen Flüssigkeit beim Erkalten und Verdunsten ein Doppelsalz 3 HgCl + $Sb(C_4H_5)_4$, Cl in weifsen, in Wasser und in Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen Krystallen aus. Eine concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid fällt aus einer concentrirten Lösung von Chlor-Stibäthylium ein in Wasser schwer lösliches weifses Pulver 3 HgCl + 2[$Sb(C_4H_5)_4$, Cl]. — Aus einer mit Platinchlorid versetzten verdünnten weingeistigen Lösung von Chlor-Stibäthylium scheiden sich beim Verdunsten gelbe luftbeständige, in Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle 3 $PtCl_2$ + 2[$Sb(C_4H_5)_4$, Cl] ab.

Brom-Stibäthylium krystallisirt aus der mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Lösung des Stibäthylium-Oxyds in wasserhaltigen (das Wasser entweicht bei 100°), nicht zerfliefslichen, in Weingeist und in Wasser leicht löslichen weifsen Nadeln. Bromlösung fällt aus der Lösung von Stibäthylium-Oxyd eine röthliche ölige Flüssigkeit, und in Lösung bleibt Brom-Stibäthylium; die wässerige Lösung der öligen Flüssigkeit hinterläfst bei dem Abdampfen ein krystallinisches Pulver, wahrscheinlich broms. Stibäthylium-Oxyd.

Bei Zersetzung des Jod-Stibäthyliums in wässeriger oder weingeistiger Lösung mittelst frisch gefällten Silber-

oxyds wird das *Stibäthylium-Oxyd* frei; das (von einer Spur gelösten Silberoxyds durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu befreiende) Filtrat hinterläfst nach dem Verdunsten bei 100° und dann im leeren Raum über Schwefelsäure das Oxydhydrat als eine fast farblose dickölige, bei 100° anscheinend etwas flüchtige, aber nicht unzersetzt destillirbare, intensiv bittere, in Wasser und in Weingeist nach jedem Verhältnifs lösliche, in Aether unlösliche Flüssigkeit. Das Stibäthylium-Oxyd ist eine starke Base, bläut geröthetes Lackmus und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Es fällt die Oxyde, ohne im Ueberschufs zugesetzt sie wieder zu lösen, aus den Salzen des Kupferoxyds, Silberoxyds, Quecksilberoxyds, Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Chromoxyds und der Magnesia; es fällt Zinkoxyd- und Thonerdesalze, und löst im Ueberschusse zugesetzt die Niederschläge wieder auf; es zersetzt nicht die Kalk- oder Barytsalze. Es bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die meistens zerfliefslich, alle in Wasser und in Weingeist löslich sind und intensiv bitter schmecken. — Durch Zersetzung äquivalenter Mengen von Jod-Stibäthylium und schwefels. oder salpeters. Silberoxyd, und Verdunsten des Filtrats im leeren Raum über Schwefelsäure wurden erhalten das schwefels. Salz in kleinen harten, äufserst zerfliefslichen Krystallen $Sb(C_4H_5)_4O, SO_3$, und das salpeters. Salz in zerfliefslichen farblosen Nadeln $Sb(C_4H_5)_4O, NO_5$; das kohlens. Salz bildet eine zähe, an der Luft sogleich zerfliefsende Masse. Durch Mischung heifser Lösungen äquivalenter Mengen von Jod-Stibäthylium und ameisens. oder essigs. Bleioxyd, und Krystallisirenlassen der noch heifs vom ausgeschiedenen Jodblei abfiltrirten Flüssigkeit wurden erhalten das ameisens. und das essigs. Salz in wasserfreien farblosen Nadeln. Durch Verdunsten einer mit der Säure im richtigen Aequivalentverhältnifs versetzten Lösung von Stibäthylium-Oxyd wurden erhalten das bernsteins. Salz als eine syrupdicke, nicht krystallisirende Masse; das neutrale oxals. Salz als eine krystallini- Stibäthylium.

Stibäthylium. sche Masse; das neutrale weins. Salz als ein syrupdicker, allmälig zu grofsen zerfliefslichen Krystallen werdender Rückstand, und das saure weins. Salz in Büscheln feiner farbloser Nadeln.

Schwefel-Stibäthylium, durch Verdunsten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung des Stibäthylium-Oxyds bei abgehaltener Luft dargestellt, ist eine gelbliche ölige, nicht krystallisirende, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Flüssigkeit, welche mit Metallsalzen ähnliche Reactionen wie Schwefelkalium zeigt.

Stibamyle. Die bei der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium sich bildenden Verbindungen sind von Berlé (1) untersucht worden. — Antimonkalium wurde unter Zusatz von etwas Sand gepulvert und in kleinen Glaskolben mit Jodamyl durchfeuchtet; es trat, meistens erst nach einigem Erwärmen, heftige Einwirkung unter starker Temperaturerhöhung und Verflüchtigung des überschüssigen Jodamyls ein. Der in den Kölbchen bei Abschlufs der Luft erkaltete, graue und pulverig zusammenhängende Rückstand wurde dann mit etwas Wasser aufgeweicht, in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäfs entleert, und in diesem mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung wurde, nachdem sie sich bei ruhigem Stehen geklärt hatte, in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mit etwas Wasser versetzt, und der Aether vollständig abdestillirt. Unter dem rückständigen Wasser blieb *Stibtriamyl* $Sb(C_{10}H_{11})_3$. Dieses ist eine durchsichtige, schwach gelbliche, unter 20° zähe, bei höherer Temperatur leichter bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch, bitterem, etwas metallischem und lange nachhaltendem Geschmack, und 1,1333 spec. Gew. bei 17°. An der Luft raucht es stark, ohne sich indessen zu ent-

(1) J. pr. Chem. LXV, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 316; Pharm. Centr. 1855, 858; Ann. ch. phys. [3] XLV, 372; Chem. Gaz. 1856, 68.

zünden; auf Fliefspapier erhitzt es sich an der Luft bis zum Verkohlen der Papierfaser; enthält es auch nur 2 pC. Amylalkohol oder Jodamyl beigemischt, so zersetzt es sich ohne zu rauchen oder sich merklich zu erwärmen. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in wasserfreiem Alkohol, leicht in Aether. Auch bei längerem Erhitzen desselben mit Jodamyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° findet keine Vereinigung beider Körper statt. Das Stibtriamyl verbindet sich nach Berlé mit Sauerstoff, Jod u. a., indem sich 1 Aeq. des ersteren mit 2 Aeq. der letzteren Körper vereinigt (eine andere Betrachtungsweise dieser Verbindungen vgl. S. 579.) — Bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung des Stibtriamyls an der Luft hinterbleibt Stibtriamyl-Oxyd als graulich-gelbe zähe harzige Masse, die in der Wärme etwas flüssiger, bei stärkerem Erhitzen aber zersetzt wird, dem Radical ähnlich schmeckt und riecht, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol ist (die alkoholische Lösung fällt aus den Salzen schwerer Metalle die Oxyde), und sich leicht in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren zu Salzen löst, die aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden. Bei der Einwirkung der Luft auf reines Stibtriamyl scheidet sich ein weifses Pulver ab, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure nicht löst, in Salpetersäure unvollständig, in Königswasser langsam löst, erst in der Rothglühhitze zersetzt und nach Berlé's Vermuthung $Sb(C_{10}H_{11})_3, O_2 + 2 SbO_3$ ist; durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dieses, in Weingeist zertheilte weifse Pulver wird dasselbe zu einem orangerothen, nach dem Trocknen braungelben, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslichen, erst bei hoher Temperatur sich zersetzenden, beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure sich entzündenden Körper, nach Berlé $Sb(C_{10}H_{11})_3, S_2 + 2 SbS_3$. — Chlor-Stibtriamyl $Sb(C_{10}H_{11})_3, Cl_2$, durch Lösen des Oxyds in Salzsäure und Ausfällen mit Wasser darge- Stibamyle.

Stibamyle. stellt (1), ist eine gelbliche, zähflüssige, erst bei höherer Temperatur dünnflüssiger werdende durchscheinende Flüssigkeit, spec. schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, dem Radical ähnlich riechend und schmeckend. Die Jod- und die Bromverbindung werden in derselben Weise dargestellt, zeigen ähnliche Eigenschaften und haben entsprechende Zusammensetzung. — Eine dieser Haloïdverbindungen giebt, mit weingeistigem salpeters. Silberoxyd genau zersetzt, ein emulsionsartiges Filtrat, aus welchem sich bei ruhigem Stehen eine untere rothe ölartige und eine obere hellgelbe Schichte absondern; letztere giebt bei langsamem Verdunsten feine, sternförmig gruppirte, weiſse, bei etwa 20° schmelzende Krystalle von salpeters. Stibtriamyl-Oxyd $Sb(C_{10}H_{11})_3O_2$, $2\,NO_5$ (der einzigen krystallisirbaren Verbindung des Stibtriamyls), und ebensolche Krystalle bilden sich allmälig in der Lösung des rothen Oels in viel wässerigem Weingeist. Dieses Salz löst sich in wässerigem Weingeist (das geschmolzene weniger leicht, als das krystallisirte), nicht in Wasser oder Aether; es schmeckt eigenthümlich metallisch. Das schwefels. Salz wurde als ein ölartiger Körper erhalten.

Wenn die durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium resultirende Masse nicht mit Aether ausgezogen, sondern in einer Kohlensäureatmosphäre destillirt wurde, so ging eine Flüssigkeit über, die sich, nach der Rectification über Antimonkalium um noch vorhandenes Jodamyl zu beseitigen, als die Auflösung eines für sich gasförmigen Kör-

(1) Zur Darstellung von reinem Chlor-Stibtriamyl aus Stibtriamyl, welches Amylalkohol (aus unreinem Jodamyl) oder Jodamyl beigemischt enthält, löst man das unreine Radical in Aether-Weingeist, setzt vorsichtig weingeistiges Brom zu so lange Entfärbung stattfindet, fällt mittelst Wasser das gebildete Brom-Stibtriamyl aus, verwandelt es durch Silberoxyd bei Gegenwart von Weingeist in Stibtriamyl-Oxyd, fällt dieses durch Wasser, löst es in Salzsäure und Weingeist, schlägt das Chlor-Stibtriamyl mittelst Wasser nieder, und trocknet es bei 100° und mittelst Chlorcalcium (es hält etwas Wasser und Alkohol hartnäckig zurück).

pers in Stibbiamyl $Sb(C_{10}H_{11})_3$ erwies. Die Flüssigkeit liefs nämlich bei 80° ein farbloses, eigenthümlich riechendes, mit leuchtender Flamme und unter Ausstofsung eines Rauchs von Antimonoxyd brennendes, in Wasser nicht lösliches, aber bei längerer Berührung damit den Antimongehalt verlierendes Gas entweichen, und das Rückständige war *Stibbiamyl.* Dieses ist eine aromatisch riechende, bitter schmeckende, ziemlich leicht bewegliche, grünlich-gelbe Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers, unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether. Es zeigt an der Luft weder Rauchen noch Erwärmung, brennt nach dem Anzünden mit leuchtender Flamme und Bildung eines Rauches von Antimonoxyd, explodirt beim Erhitzen in reinem Sauerstoffgas heftig, und wird durch rauchende Salpetersäure unter starker Wärmeentwickelung zersetzt. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $Sb(C_{10}H_{11})_3$. Bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft tritt Oxydation und zugleich Absorption von Kohlensäure ein; bei längerem Erhitzen des Stibbiamyls in einem Strom von Kohlensäure auf 100° glaubt Berlé das kohlens. Salz $Sb(C_{10}H_{11})_3O, CO_2$ als eine zähflüssige, im Uebrigen dem reinen Radical sehr ähnliche Flüssigkeit erhalten zu haben. Von den Verbindungen des Stibbiamyls giebt er noch an, dafs die Haloïdsalze klebrige Flüssigkeiten sind, und dafs das schwefels. und das salpeters. Salz aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser schleimig niedergeschlagen, aber beim Trocknen zu amorphen festen Körpern werden. Stibbamyle.

Mit den Resultaten von Berlé's Untersuchungen stimmen einige andere Angaben nicht überein. Nach einer vorläufigen Mittheilung von Werther (1) fand Scheibler, dafs sich von der durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium in einer Kohlensäureatmosphäre erhaltenen Masse Nichts abdestilliren läfst, ohne dafs tief eingreifende Zer-

(1) J. pr. Chem. LXIV, 505.

Tellurmethyl. das Tellurmethyl mitgetheilt. Dasselbe wurde in ähnlicher Weise wie das Telluräthyl (1), durch Destillation von Tellurkalium mit einer ziemlich concentrirten Lösung von methylätherschwefels. Baryt, dargestellt. Es ist eine blafsgelbe, leicht bewegliche, in Wasser untersinkende und mit demselben nicht mischbare Flüssigkeit, von höchst unangenehmem knoblauchartigem, lange haftendem Geruch; es siedet gegen 82° und bildet einen gelben Dampf; an der Luft raucht es schwach in Folge einer Oxydation; angezündet verbrennt es mit leuchtender bläulich-weifser Flamme, unter Verbreitung eines dicken Rauches von telluriger Säure. Es verhält sich, gleich dem Telluräthyl (2), wie ein Radical. — Bei dem Erwärmen mit mäfsig starker Salpetersäure löst sich zuerst ein Theil mit rothgelber Farbe, und dann bildet sich plötzlich, unter Entwickelung von Stickoxydgas und lebhafter Reaction, eine farblose Lösung von salpeters. Tellurmethyl-Oxyd, welches Salz nach vorsichtigem Verdunsten der Flüssigkeit in grofsen farblosen Prismen krystallisirt (3); dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Verpuffung. — Das reine Tellurmethyl-Oxyd wird durch Zersetzung der mit etwas Wasser übergossenen Chlor- oder Jodverbindung mittelst frisch gefällten Siberoxyds und Verdunsten des Filtrats dargestellt. Es ist im trockenen Zustand undeutlich krystallinisch, zerfliefst an der Luft, wobei es Kohlensäure anzieht, schmeckt sehr unangenehm, und ist geruchlos. Es reagirt stark alkalisch, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak aus Chlorammonium, und bildet in schwefels. Kupferoxyd einen blauen Niederschlag. Aus

(1) Jahresber. f. 1852, 592. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 509; f. 1852, 590. — (3) Manchmal, vermuthlich bei zu viel und zu starker Säure, wurde dieses Salz nicht krystallisirbar, sondern als klare amorphe Masse erhalten; es enthält alsdann etwas tellurige Säure, die auch die daraus auf Zusatz von Salzsäure sich abscheidende Chlorverbindung verunreinigt.

seiner Lösung reducirt schweflige Säure sogleich Tellurmethyl; Salzsäure fällt daraus weifses Chlor-Tellurmethyl und Jodwasserstoffsäure rothes Jod-Tellurmethyl. — Das schwefels. Salz, durch Sättigen des Oxyds mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in klaren grofsen Würfeln, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Die Salze mit Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und Ameisensäure sind leichtlöslich. — Chlor-Tellurmethyl entsteht als dicker weifser Niederschlag bei Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des salpeters. Salzes; es löst sich beim Erwärmen und krystallisirt dann bei dem Erkalten in langen dünnen Prismen. Es schmilzt bei 97°,5 und erstarrt krystallinisch; es scheint sich nicht unzersetzt verflüchtigen zu lassen, aber seine erwärmte Lösung riecht doch schwach knoblauchartig. Es löst sich leicht in Alkohol; mit Platinchlorid giebt es keinen Niederschlag. Wird es in Ammoniak gelöst, so bildet sich Tellurmethyl-Oxychlorür $Te(C_2H_3)Cl + Te(C_2H_3)O$, das nach dem Verdunsten der Lösung von beigemischtem Chlorammonium durch Alkohol leicht getrennt werden kann, und in farblosen kurzen Prismen krystallisirt; Salzsäure fällt aus seiner Lösung das Chlorür. — Brom-Tellurmethyl entsteht ähnlich wie die Chlorverbindung, mit welcher es grofse Aehnlichkeit hat und wahrscheinlich isomorph ist. — Bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung zu einer Lösung des salpeters. Tellurmethyl-Oxyds oder Chlor-Tellurmethyls entsteht ein citrongelber, alsbald zinnoberroth werdender Niederschlag (bei Anwendung warmer Lösungen scheidet sich der Niederschlag unmittelbar roth und krystallinisch aus) von Jod-Tellurmethyl, dessen Analyse der Formel $Te(C_2H_3)J$ entsprach. Diese Verbindung ist nur wenig löslich in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser, reichlich mit röthlich-gelber Farbe löslich in heifsem Alkohol; sie krystallisirt bei dem Erkalten der Lösungen in kleinen glänzenden zinnoberrothen Prismen, welche unter dem Mikroscop mit orangegelber Farbe durchsichtig sind und auf

Tellurmethyl.

Tellurmethyl. einzelnen Flächen blaue Farbe zeigen (1); das Pulver ist orangegelb. Bei dem Mischen der erkalteten alkoholischen Lösung mit dem gleichen Volum Wasser wird die Jodverbindung als citrongelber Niederschlag gefällt, welcher nach einigen Minuten zu zinnoberrothen Krystallblättchen wird. Bei 130° wird die Verbindung zu schwarzem Jodtellur. — Bei dem Verdunsten der Lösung des Oxyds in wässeriger Blausäure blieb ersteres unverändert zurück. — Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Chlor-Tellurmethyls entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, welcher später gelblich wird, indem die Flüssigkeit einen widrigen Geruch annimmt; bei der Destillation der Flüssigkeit geht mit dem Wasser ein übelriechendes schweres schwefelhaltiges Oel über. Bei Sättigung der Lösung des Tellurmethyl-Oxyds mit Schwefelwasserstoff entsteht eine schwache weifsliche Trübung; wird nun destillirt, so scheidet sich Schwefel aus und ein gelbes Oel, anscheinend Tellurmethyl, geht über.

Telluramyl. Weitere, aus Mangel an Tellur und Selen unvollendet gelassene Untersuchungen haben Wöhler und Dean (2) über Telluramyl und Selenmethyl angestellt. — Bei der Destillation von Tellurkalium mit einer Lösung von amylätherschwefels. Kalk ging mit dem Wasser eine schwerere rothgelbe Flüssigkeit über, die unlöslich in Wasser war und ähnlich wie Tellurmethyl und Telluräthyl, doch weniger stark und unangenehm, roch; dieselbe kochte bei 198° unter Zersetzung (selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäure) und Ausscheidung von Tellur in kleinen glänzenden Prismen. Diese Flüssigkeit ergab (auch nach dem Lösen in erwärmter schwacher Salpetersäure und Ausfällen mittelst schwefligs.

(1) Haidinger (Wien. Acad. Ber. XV, 8), welcher die Farbenverhältnisse dieser Verbindung genauer untersuchte, beobachtete mikroscopische rhomboïdische Blättchen von 127° und 53°. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 1; Chem. Centr. 1856, 69; J. pr. Chem. LXVIII, 142; Sill. Am. J. [2] XXI, 245.

Ammoniaks) nicht mit der Formel $TeC_{10}H_{11}$ übereinstimmende Resultate (sie ergab nach dieser Behandlung 38,3 u. 39,5 pC. Kohlenstoff, 8,2 u. 7,4 pC. Wasserstoff, 35,4 u. 37,0 pC. Tellur) und war wohl nur ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil sich indessen wie ein Radical verhielt. Bei dem Erwärmen der Flüssigkeit mit mäfsig starker Salpetersäure wurde sie rasch, unter Entwickelung von Stickoxydgas, zu einem farblosen schweren Oel, wahrscheinlich dem salpeters. Salz des Radicals im amorphen Zustand (aus der Lösung in vielem siedendem Wasser schieden sich manchmal luftbeständige, geruchlose, bei 40° schmelzende Krystalle mit 37,8 pC. Tellur, manchmal wieder ein Oel ab). Aus der Lösung des salpeters. Salzes reducirte schweflige Säure eine gelbrothe übelriechende Flüssigkeit; Salzsäure oder Chlornatrium fällte daraus eine Chlorverbindung als geruch- und farbloses schweres zähes Oel; in ähnlicher Weise wurde eine Bromverbindung als blafsgelbes schweres Oel erhalten. Die Jodverbindung schied sich aus der anfangs entstehenden gelben Milch in dunkel-gelbrothen schweren halbflüssigen Tropfen ab, und war nicht krystallisirt zu erhalten; bei dem Kochen mit Alkohol wurde sie zu einem blafsgelben geruchlosen amorphen Pulver, das sich in Ammoniak zinnoberroth färbte, sich beim Erwärmen darin löste und beim Erkalten wieder zinnoberroth ausschied; Salpetersäure schied daraus Jod ab. Durch Digestion der Chlorverbindung mit Silberoxyd und Wasser wurde ein in Wasser lösliches Oxyd von so stark alkalischen Eigenschaften erhalten, dafs es aus Chlorammonium Ammoniak entwickelte; es bildete mit Salzsäure die ölförmige Chlorverbindung, gab mit schwefliger Säure das Radical zu gelbrothen riechenden Oeltropfen reducirt, und mit Schwefelsäure neutralisirt nach dem Concentriren farblose zähe Tropfen, die nach dem Erkalten zu Gruppen kleiner Prismen wurden. Telluramyl.

Selenmethyl wurde durch Destillation einer Auflösung von methylätherschwefels. Baryt mit Selenkalium darge- Selenmethyl.

Selenmethyl. stellt (1) (die Mischung schäumt bei dem Erhitzen stark). Es ist eine röthlich-gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, von ähnlich unangenehmem Geruch wie das Selenäthyl; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Selenflamme. Sein chemisches Verhalten scheint mehr dem des Schwefeläthyls als dem des Selenäthyls zu gleichen. Das Selenmethyl wird durch starke Salpetersäure leicht und unter Wärmeentwickelung gelöst; aus der Lösung wird durch Salzsäure Nichts gefällt, durch schweflige Säure ölförmiges Selenmethyl reducirt. Bei dem Concentriren der salpeters. Lösung durch Abdampfen tritt plötzlich unter Bildung von Stickoxydgas heftige Reaction ein, die sich bis zum Entzünden der Masse steigern kann; bei vorsichtigem Erwärmen kann indessen die Lösung bis zur Syrupdicke concentrirt werden, und sie giebt dann bei dem Erkalten farblose Prismen und erstarrt zuletzt ganz zu einer krystallinischen Masse. Die krystallinische Verbindung halten Wöhler und Dean für *methylselenige Säure* HO, C_2H_3O, $2SeO_2$. Dieselbe reagirt stark sauer, riecht unangenehm, schmeckt metallisch, schmilzt bei 122° und erstarrt wieder krystallinisch, zerfliefst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. An der Luft erhitzt verbrennt sie mit blauer Selenflamme; in einer Röhre erhitzt giebt sie reizend riechende Dämpfe, selenige Säure, ein rothgelbes Oel und geschmolzenes Selen. Ihre Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert; schweflige Säure reducirt daraus eine dunkel-

(1) Für die Bereitung von Selenkalium empfehlen Wöhler und Dean folgendes Verfahren. Selen wird durch Salpetersäure in selenige Säure verwandelt, die Lösung bis zur anfangenden Sublimation der letzteren zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit kohlens. Natron neutralisirt, hinreichend viel feines Kohlenpulver zugesetzt, und vollständig zur Trockne verdunstet, dann der Rückstand in einer Glasretorte allmälig erhitzt, wo noch lange vor dem Glühen die Reduction des selenigs. Kalis zu Selenkalium unter lebhafter Feuererscheinung und halber Schmelzung der Masse eintritt.

gelbrothe übelriechende Flüssigkeit, wahrscheinlich Zweifach-Selenmethyl. Sie giebt mit Ammoniak ein krystallinisches Salz, aus dessen Lösung durch Chlorbaryum das Barytsalz als weifser krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Das Silbersalz, durch Sättigen der Säure mit kohlens. Silberoxyd bereitet, ist wenig löslich in kaltem Wasser; aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt es in glänzenden Prismen (darin wurden gefunden 45,8 u. 45,9 pC. Silber; die Formel AgO, C_2H_3O, 2 SeO_2 verlangt 43,2 pC.), welche durch Licht und Wärme rasch geschwärzt werden und schon bei schwachem Erhitzen Selen und Selensilber geben. — Eine mit Salzsäure vermischte Lösung der methylselenigen Säure giebt nach dem Verdunsten durchsichtige, nicht zerfliefsliche Prismen, welche Wöhler und Dean für *chlormethylselenige Säure* HO, C_2H_3Cl, 2 SeO_2 halten (die Analyse ergab dieser Formel nahe entsprechende Zahlen). Diese Verbindung (1) löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, sie schmeckt und riecht sehr unangenehm, schmilzt bei 88 bis 90° unter theilweiser Zersetzung zu einem braunen, amorph erstarrenden Oel, und giebt in einer Röhre erhitzt reducirtes Selen und ein gelbes Oel. Sie reagirt stark sauer; bei Einwirkung von Basen bildet sich ein Chlormetall neben einem methylselenigs. Salz. Schweflige Säure reducirt aus ihrer Lösung ein dunkelrothes Oel. — Eine dieser Chlorverbindung entsprechende Bromverbindung entsteht, wenn die Lösung der ersteren mit Bromwasserstoffsäure gemischt verdunstet wird; sie krystallisirt in gelblichen Prismen, die leicht zu einer dem Brom ähnlichen Flüssigkeit schmelzen. Bei Mischung der Lösung der Chlorverbindung mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium entsteht die Jodverbindung, eine schwere, schwarze, grünlich metallisch glänzende Flüssigkeit, die unangenehm riecht, in

Selenmethyl.

(1) Wöhler und Dean vermuthen, dafs die von Joy (Jahresber. f. 1853, 497 f.) einmal erhaltenen farblosen Krystalle die entsprechende chloräthylselenige Säure waren.

Jodwasserstoffsäure und Jodkalium leicht löslich ist, und bei dem freiwilligen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung keinen Rückstand hinterläfst.

Methyläther. Nach Berthelot (1) verdichtet sich das Methyläthergas bei dem Einleiten in eine auf — 36° erkaltete Röhre zu einer bei — 21° siedenden Flüssigkeit.

Methylätherschwefelsäure. A. H. Church (2) fand ein Gemenge von methylätherschwefels. Baryt und Kalk nach 22 monatlichem Aufbewahren gänzlich zersetzt; im untern Theil des Gefäfses fand sich schwefels. Baryt mit eingemengten traubenartigen Massen von schwefels. Kalk (wie Church vermuthet $2(CaO, SO_3) + HO$), darüber krystallinischer Gyps, und oben eine unangenehm riechende sauer reagirende Flüssigkeit. Letztere gab nach dem Neutralisiren mit kohlens. Baryt, Beseitigen des sich ausscheidenden schwefels. Baryts und Abdestilliren der Flüssigkeit (das übergehende Wasser roch etwas aromatisch) methylätherschwefels. Baryt, welcher in Krystallen von der Zusammensetzung $C_2H_3O, BaO, 2 SO_3 + 2 HO$ anschofs, sich aber von dem gewöhnlichen (isomeren) Salz durch gröfsere Beständigkeit unterschied (die concentrirte Lösung wurde auch bei längerem Kochen nicht verändert; die Krystalle konnten ohne Zersetzung bis über 100° erhitzt werden); Church erinnert an die auch bei (äthyl-)ätherschwefels. Baryt beobachtete stabilere Varietät (vgl. S. 602 f.). Die stabileren Varietäten des methylätherschwefels. und des ätherschwefels. Baryts unterscheiden sich nach Church von den gewöhnlichen Varietäten dieser Salze auch dadurch, dafs erstere mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weifsen, letztere einen grauen Niederschlag geben. Church bespricht noch, dafs man geneigt sein könne, die stabileren Varietäten als ätherunterschwefels. Salze zu betrachten, wenn nicht die Resultate der Analyse

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 348; J. pr. Chem. LXVI, 383; Ann. Ch. Pharm. XCV, 306. — (2) Phil. Mag. [4] X, 40; J. pr. Chem. LXVII, 42.

dem im Wege stünden. — In einer anderen Mittheilung (1) kommt Church zu den Resultaten: Die stabilere Modification der Methylätherschwefelsäure bilde sich bei der Einwirkung von Wasser auf schwefels. Methyloxyd; bei der Einwirkung von Wasser auf methylätherschwefels. Baryt bilde sich zunächst schwefels. Methyloxyd, welches dann sofort in der eben angegebenen Weise zersetzt werde; bei der Einwirkung von Wasser auf methylätherschwefels. Aethyloxyd bilden sich Methyl- und Aethylalkohol und die stabileren Modificationen der Methylätherschwefelsäure und Aetherschwefelsäure. Methyläther-schwefelsäure.

Chlormethyl verdichtet sich nach Berthelot (2) bei dem Abkühlen in einer auf — 36° erkalteten Röhre zu einer bei — 22 bis — 20° siedenden Flüssigkeit. Bei dem Durchleiten von Chlormethyl durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre trat bei dunkler Rothglühe kaum Zersetzung ein, bei Hellrothglühe schied sich viel Kohle auf dem Bimsstein ab, eine sich condensirende Flüssigkeit ging über, und eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Gas entwickelte sich, welches nach dem Waschen mit Wasser bei Einwirkung von Brom keine erhebliche Volumverminderung erlitt; es wurden in ihm 55 pC. Sumpfgas, 18 Kohlenoxyd und 27 Wasserstoff gefunden. Chlormethyl.

Chautard (3) hat weitere Mittheilungen über die Einwirkung des Chlorkalks auf organische Substanzen und die Bildung von Chloroform gemacht. Während nach seinen früheren Versuchen (4) Terpentinöl und ähnliche flüchtige Oele bei der Einwirkung von Chlorkalk Chloroform und bei der Einwirkung von Bromkalk Bromoform liefern, geben die fetten Oele bei der Destillation mit Chlorkalk und Wasser, mit Ausnahme des Ricinusöls, kein Chloro- Chloroform.

(1) Phil. Mag. [4] XI, 68; J. pr. Chem. LXVIII, 45; Chem. Centr. 1856, 146. — (2) In der S. 598 angef. Abhandl. — (3) J. Pharm. [3] XXVII, 179; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 559. — (4) Jahresber. f. 1851, 501; f. 1852, 621.

Chloroform. form; auch Zucker und Stärkmehl liefert bei der (mit sehr grofser Heftigkeit stattfindenden) Einwirkung von Chlorkalk kein Chloroform. — Ramdohr (1) empfiehlt als das beste Verhältnifs zur Darstellung des Chloroforms, auf je 1 Th. Chlorkalk 4 Th. Wasser und $\frac{1}{8}$ Th. Weingeist von 0,845 spec. Gew. anzuwenden (bei Anwendung von 15 Pfund Chlorkalk mit 22,64 pC. wirksamem Chlor erhalte man alsdann 1 Pfund Chloroform); er rührt den Chlorkalk vorher mit Wasser an, setzt am andern Tag den Alkohol zu, und erhitzt das Gemenge durch eingeleiteten oder die Blase aufsen bespülenden Dampf, bis die Einwirkung und das Ueberdestilliren des Chloroforms beginnt; nach Beendigung der freiwilligen Destillation treibt er noch etwas Wasser über. Walz (2), welcher seine Erfahrungen über die Darstellung des Chloroforms gleichfalls mitgetheilt hat, glaubt, dafs bei gröfseren Mengen der Wasserzusatz zweckmäfsig geringer genommen werde.

Bromoform. M. Hermann (3) hat nochmals die bei der technischen Gewinnung des Broms sich bildende flüchtige Substanz untersucht, welche er früher (4) als C_2HBr_3 betrachtet hatte. Diese Substanz geht bei der Darstellung des Broms aus den letzten Antheilen der aus den Schönebecker Salzsoolen gewonnenen Mutterlaugen neben dem freien Brom als ölartige Flüssigkeit über und bleibt, da sie weniger flüchtig ist als das Brom, in der ersten der angewendeten Vorlagen zurück. Durch fractionirte Destillation, auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure, konnte daraus keine Flüssigkeit von constantem Siedepunct erhalten werden. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit auf — 20° bildete sich in derselben eine reichliche Menge weifser Krystallblätter, welche durch wiederholtes Schmelzen, Erkalten und Abgiefsen des flüssig

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 280; Pharm. Centr. 1855, 654. — (2) N. Jahrb. Pharm. IV, 265. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 373; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 286. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 381.

Bromoform.

Bleibenden gereinigt wurden. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei — 9° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit von zuckerigem, lang anhaltendem, später brennendem Geschmack, welche sich an der Luft unter rother Färbung durch freiwerdendes Brom etwas zersetzt, bei der Destillation (selbst in einem Strom von Kohlensäure) unter Bildung einer geringen Menge des früher (1) beschriebenen Bromkohlenstoffs zersetzt wird, und bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht allmälig vollständig sich zu festem Chlorkohlenstoff umwandelt. Die Zusammensetzung dieser bei — 9° schmelzenden Verbindung war die des *Bromoforms* C_2HBr_3, und Hermann fand auch die Eigenschaften dieser Verbindung mit denen eines von Merck auf gewöhnliche Weise dargestellten Bromoforms übereinstimmend; die Bildung der ersteren Verbindung erklärt er aus der Einwirkung des freien Broms auf die in der Soolenmutterlauge in reichlicher Menge enthaltenen organischen Substanzen. Nach Hermann's Versuchen wird das Bromoform durch Aetzkali (die Einwirkung erfolgt allmälig, unter einer sich bis zum Ueberdestilliren von Bromoform steigernden Erwärmung) zu Bromkalium, Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt ($C_2HBr_3 + 3\,KO = 3\,KBr + HO + 2\,CO$); bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung entwickelt sich neben dem Kohlenoxydgas auch ölbildendes Gas in wechselnden Mengen, welches letztere Hermann als durch katalytische Einwirkung aus dem Alkohol gebildet betrachtet (2). — Der von dem auskrystallisirten Bromoform abgegossene und nach öfterem Erkalten und Trennen von dem Ausgeschiedenen bei — 20° flüssig bleibende Theil der ursprünglichen Substanz war nicht durch fractionirte Destillation zu zerlegen oder zu einem constanten Siedepunct zu bringen; eben so wenig gelang es, durch Anwen-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 331. — (2) Die Angabe von Dumas, dafs das Bromoform durch Kalilauge zu Bromkalium und ameisens. Kali zersetzt werde, fand Hermann nicht bestätigt.

Bromoform. dung von Reagentien aus ihm reine Bestandtheile darzustellen. Nach seinem Verhalten zu alkoholischer Kalilösung (mit welcher er unter Entwickelung von Kohlenoxydgas nur Bromkalium bildet) und seiner Zusammensetzung (0,44 pC. Wasserstoff, 5,44 Kohlenstoff, 94,12 Brom) hält ihn Hermann für eine Mischung von Bromoform und dem Bromkohlenstoff C_2Br_2.

Alkohol. Berthelot (1) hat nachgewiesen, dafs aus ölbildendem Gas (Elayl) Alkohol regenerirt werden kann. Gereinigtes ölbildendes Gas — aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt und von Weingeist und Aetherdämpfen gereinigt, oder aus seiner Jodverbindung durch Einwirkung von Quecksilber und Salzsäure dargestellt — wird bei andauerndem Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Aetherschwefelsäure absorbirt (2); aus der Flüssigkeit kann dann durch Verdünnung mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser und Destillation sofort wässeriger Weingeist erhalten, oder es können aus ihr ätherschwefels. Salze und mittelst dieser durch Erhitzen mit Salzen organischer Säuren zusammengesetzte Aetherarten dargestellt werden. Der aus solcher Flüssigkeit dargestellte ätherschwefels. Baryt bildet Krystalle von der Zusammensetzung $BaO, C_4H_5O, 2 SO_3 + 2 HO$, läfst sich im leeren Raum entwässern ohne sauer reagirend zu werden, und in wässeriger Lösung sich ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen; es wird also die stabilere Varietät (3) des ätherschwefels. Baryts gebildet. Auch

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 385; J. pharm. [3] XXVII, 329; im Ausz. Compt. rend. XL, 102; Instit. 1855, 18; J. pr. Chem. LXV, 274; Pharm. Centr. 1855, 109; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 78; Chem. Gaz. 1855, 61. Thénard's Bericht Compt. rend. XL, 222. — (2) Die Schwefelsäure absorbirt ihr 120faches Volum an ölbildendem Gas. — (3) Gerhardt's parathions. Baryt. Gerhardt (Compt. rend. des travaux de chimie, 1845, 176) hatte gefunden, dafs diese stabilere Varietät erhalten wird, wenn man eine Lösung des gewöhnlichen ätherschwefels. Baryts bis zum Sauerwerden und zur Ausscheidung von schwefels. Baryt kocht, dann filtrirt, das Filtrat mit kohlens. Baryt neutralisirt und krystallisiren läfst. Vgl. auch S. 598 f.

Alkohol.

das mit der durch Absorption von ölbildendem Gas in Schwefelsäure erhaltenen Aetherschwefelsäure dargestellte Kalksalz schien stabiler zu sein, als das auf gewöhnliche Art dargestellte; seine Krystalle ergaben die Zusammensetzung CaO, C_4H_5O, 2 SO_3 + 2 HO. Die stabilere Varietät von ätherschwefels. Salzen entsteht auch, wenn man zu ihrer Darstellung eine Mischung von 1 Vol. Alkohol und 3 bis 4 Vol. Schwefelsäure anwendet, aus welcher man den gröfsten Theil des sich bilden könnenden ölbildenden Gases entwickelt hat (mit solcher Flüssigkeit hatte Regnault die s. g. althions. Salze dargestellt, welche Berthelot mit den stabileren ätherschwefels. Salzen als identisch zu betrachten geneigt zu sein scheint). Bei der Einwirkung der gewöhnlichen Schwefelsäure auf ölbildendes Gas wie auf Aether oder Alkohol entsteht als wesentliches Product Aetherschwefelsäure, und neben dieser nur unbedeutende Mengen von Isäthionsäure oder einer dieser ähnlichen Säure, während bei der Einwirkung von wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure auf ölbildendes Gas, Aether oder Alkohol Isäthionsäure entsteht; aus den ätherschwefels. Salzen lassen sich Aethylverbindungen (Alkohol und Aetherarten) darstellen, während diefs mit den isomeren isäthions. Salzen nicht gelingt. Ein Versuch, ob sich ätherschwefels. Kalk durch Auflösen in einer grofsen Menge rauchender Schwefelsäure zu isäthions. Salz umwandeln lasse, gab ein negatives Resultat: die kalt bereitete Lösung gab nach mehrtägigem Stehen nach dem Neutralisiren mit kohlens. Kalk wieder das ursprüngliche ätherschwefels. Salz. — Auch ölbildendes Gas, welches aus Leuchtgas (durch Ueberleiten desselben über Jod, Waschen des entstehenden Products mit kalter Kalilösung und Erhitzen der so erhaltenen schwarzen kohligen Masse mit wässerigem Kali) dargestellt war, gab bei der Absorption in Schwefelsäure Aetherschwefelsäure, aus deren Barytsalz durch Erhitzen mit benzoës. Kali Benzoësäureäther gewonnen wurde, welcher seinerseits mit wässerigem Kali bei 100° behandelt Weingeist lieferte; es wurde hier zum ersten

Alkohol. Male Weingeist dargestellt, bei dessen Bildung keine Gährung mitgewirkt hatte (1).

Ueber ein für russische Verhältnisse bestimmtes Alkoholometer hat Kupffer (2) Mittheilungen gemacht.

Aether. Béchamp (3) hat, im Anschlufs an seine S. 504 f. besprochenen Untersuchungen über die Einwirkung des Phosphorchlorürs PCl_3 auf die s. g. Hydrate einbasischer Säuren, auch die Einwirkung dieses Körpers auf verschiedene Aetherarten untersucht, um neue Anhaltspuncte zu gewinnen, welche Constitution man diesen Verbindungen beizulegen habe. Wie die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf s. g. Essigsäurehydrat ihm den Beweis abzugeben scheint, dafs man letzteres als aus wasserfreier Essigsäure und Wasser bestehend zu betrachten habe — sofern das s. g. Essigsäurehydrat sich hier gerade so verhält, wie es eine Mischung von wasserfreier Essigsäure und Wasser thun würde —, glaubt er auch aus der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Aetherarten den Beweis abnehmen zu müssen, dafs diese als salzartige Verbindungen, der Alkohol als das Hydrat des Aethyloxyds zu betrachten seien. — Essigs. Aethyloxyd mischt sich, im reinen Zustand unter kaum merklicher Temperaturerhöhung, mit Phosphorchlorür PCl_3 nach allen Verhältnissen; bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Reaction ein, auch nicht bei dem Erwärmen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, aber bei 160 bis 180° bekleidet sich die Röhre mit phosphoriger

(1) Marx (J. pr. Chem. LXV, 92; Pharm. Centr. 1855, 608) erinnert daran, dafs Hennell (Phil. Trans. 1828, 365) angegeben hatte, ölbildendes Gas verbinde sich mit Schwefelsäure zu Aetherschwefelsäure, aus welcher dann Alkohol oder Aether dargestellt werden könne. Später war die Ansicht vorherrschend geworden, die Schwefelsäure nehme aus dem ölbildenden Gas hauptsächlich den beigemengten Alkohol- und Aetherdampf auf, und absorbire von dem reinen Gase nur wenig. Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 722. — (2) Compt. rend. annuel de l'observatoire physique central de Russie, année 1853, 14. — (3) Compt. rend. XLI, 23; Instit. 1855, 240; J. pr. Chem. LXVI, 79.

Säure und nach 24 stündigem Erhitzen ist die Einwirkung vollendet. Die alsdann in der Röhre befindliche Flüssigkeit besteht, abgesehen von etwas der Zersetzung entgangener Substanz, aus Chloräthyl und Chloracetyl; Chlorwasserstoff bildet sich bei dieser Einwirkung nicht, welche nach Béchamp entsprechend der Gleichung $3 (C_4H_5O, C_4H_3O_3) + 2 PCl_3 = 3 C_4H_5Cl + 3 C_4H_3O_2Cl + 2 PO_3$ vor sich geht. — Gewöhnlicher Aether mischt sich wenn wasserfrei ohne merkliche Erwärmung (bei Gehalt an Wasser oder Alkohol unter äufserst heftiger Einwirkung) mit Phosphorchlorür PCl_3 nach allen Verhältnissen; bei dem Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren trat erst bei 180 bis 200° Einwirkung ein, nach 20 stündigem Erhitzen zeigte sich die Röhre mit einer dicken Kruste überzogen und eine reichliche Menge von Chloräthyl gebildet ($3 C_4H_5O + PCl_3 = 3 C_4H_5Cl + PO_3$); bei der hohen Temperatur war ein Theil der ausgeschiedenen phosphorigen Säure zu Phosphorsäure und rothem Phosphor zersetzt. — Béchamp hat auch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf wasserfreien Weingeist nochmals untersucht (1). Die Einwirkung bei dem Zutröpfeln des Chlorürs zu dem Weingeist, auch wenn letzterer sich in einer mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen Retorte befindet, ist äufserst heftig. Es entwickelte sich etwas Chlorwasserstoff, welcher in noch gröfserer Menge bei dem nachherigen Erwärmen des Einwirkungsproductes auftrat; es bildete sich viel Chloräthyl, bei stärkerem Erhitzen des noch Rückständigen ging, doch nur in geringer Menge, phosphorigs. Aethyloxyd $3 C_4H_5O, PO_3$ (2) über, und wasserhaltige phosphorige Säure blieb zurück. Béchamp glaubt, dafs die Einwirkung des Phosphorchlorürs PCl_3 auf den Alkohol in zwei Phasen vor sich gehe :

Aether.


1) $3 (C_4H_5O, HO) + 2 PCl_3 = 3 C_4H_5Cl + 3 HCl + 2 PO_3$;


2) $3 (C_4H_5O, HO) + 2 PO_3 = 3 C_4H_5O, PO_3 + 3 HO, PO_3$.

(1) Vgl. Williamson's und Railton's Untersuchung im Jahresber. f. 1854, 562. — (2) Vgl. daselbst.

Perchloräther.

Malaguti (1) hat die Einwirkung des s. g. Perchloräthers C_4Cl_5O auf die Salze organischer Säuren untersucht. Destillirt man ein Gemenge gleicher Aequivalente Perchloräther und ameisens. Alkali, ameisens. Natron z. B., so erhält man Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, Kohlensäure, Wasser und Chlormetall ($C_4Cl_5O + C_2HNaO_4 = 2\,CO_2 + HO + C_4Cl_4 + NaCl$). Bei einem gleichen Versuch mit geschmolzenem essigs. Natron wurden Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, krystallisirbare Essigsäure, Chlornatrium ohne Beimengung von kohlens. Salz, und ein aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gasgemenge erhalten ($2\,C_4Cl_5O + 2\,C_4H_3NaO_4 = C_4H_4O_4 + 2\,C_4Cl_4 + 2\,NaCl + 2\,CO_2 + 2\,CO + 2\,H$). Alle Alkalisalze flüchtiger organischer Säuren verhalten sich ähnlich; butters., valerians., benzoës., bernsteins., pyrocitrons., phtals., camphers. Salze geben ein aus Kohlensäure und brennbaren Gasen bestehendes Gasgemenge, Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, von kohlens. Salze freies Chlormetall und s. g. Säurehydrat wenn die Säure eine einbasische, wasserfreie Säure (Säure-Anhydrid) und Wasser wenn die Säure eine zweibasische ist (camphers. Alkali giebt z. B. bei Destillation mit Perchloräther neben den übrigen genannten Producten Wasser und Nadeln von wasserfreier Camphersäure). Die Salze nicht flüchtiger Säuren, wie die der Weinsäure, Citronensäure u. a., zeigen unter denselben Umständen nicht dieselbe Zersetzung; die Salze der Salicylsäure geben im Allgemeinen dieselben Producte, welche oben aufgezählt wurden, aber an der Stelle der Salicylsäure verschiedene in Alkalien lösliche Producte. Wie die Alkalisalze der oben genannten flüchtigen Säuren verhalten sich bei dem Erhitzen mit Perchloräther auch essigs. Baryt, essigs. Bleioxyd und butters. Kalk; die leichte Zersetzbarkeit des essigs. Kupferoxyds bei dem Erhitzen erlaubt dem Perchloräther nicht, auch auf es seine Wirkung auszuüben.

(1) Compt. rend. XLI, 625; J. pr. Chem. LXVII, 277; Pharm. Centr. 1855, 874; Cimento I, 261. 875.

Malaguti bezeichnet die Wirkung des Perchloräthers auf die Salze flüchtiger organischer Säuren als eine verbrennende, und stellt als allgemeines Resultat seiner Untersuchungen den Satz auf, dafs bei Einwirkung des Perchloräthers auf ein solches Salz sich beide Körper zersetzen, der Perchloräther zu Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, das Metall zu Chlormetall wird, und die andern Elemente sich zu Säurehydrat (oder wasserfreier Säure und Wasser), Kohlensäure und brennbaren Gasen gruppiren. — Er macht endlich noch darauf aufmerksam, dafs der Perchloräther vortheilhaft zur Darstellung verschiedener chlorhaltiger Verbindungen angewendet werden kann; so z. B. zu der von Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 und C_4Cl_6, von Chloroxethose C_4Cl_3O und von Chloraldehyd $C_4Cl_4O_2$; bei dem Einleiten des Products der raschen Destillation des Perchloräthers in Wasser entsteht eine Lösung von Chloressigsäure $C_4Cl_3HO_4$, bei dem Einleiten in Alkohol chloressigs. Aethyloxyd C_4H_5O, $C_4Cl_3O_3$, bei dem Einleiten in Ammoniak Chloracetamid $C_4Cl_3H_2NO_2$. Perchloräther.

Blondeau (1) hat Versuche und Ansichten über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol und über die Bildung des Aethers veröffentlicht. Ohne das über die Aetherschwefelsäure und die isomeren Säuren Bekannte gehörig zu berücksichtigen, sucht er darzuthun, dafs die Zusammensetzung der Salze der (durch Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol auf 135° erhaltenen) Aetherschwefelsäure nach dem Trocknen bei 100° $C_4H_6O_2$, RO, 2 SO_3 oder vielmehr $C_4H_5(S_2O_5)O_2$, RO, HO sei (erst bei 150° lasse sich, doch ohne tiefergehende Zersetzung, aus dem Bleisalz noch 1 Aeq. Wasser austreiben). In der Aetherschwefelsäure nimmt er, wie diefs schon früher behauptet wurde, Unterschwefelsäure als näheren Bestandtheil und 1 Aeq. Wasserstoff in dem Alkohol substituirend an; erstere sei $C_4H_5(S_2O_5)O_2$ und bei ihrem Erhitzen mit Wasser regenerire sich Schwefelsäure unter Bildung von Aetherschwefelsäure.

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 5. 99.

Aetherschwefelsäure.

Aether. Bei der Mischung von Aether und Schwefelsäure bilde sich eine Verbindung 3 C_4H_5O, SO_3, bei dem Erhitzen auf 150 bis 160° eine als *acide sulfoéthérique* bezeichnete Säure, welche Aether C_4H_5O sei, in welchem S_2O_5 1 Aeq. Wasserstoff vertrete, gröfsere Beständigkeit als die vorhergehende Aetherschwefelsäure besitze, und Salze bilde, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung C_4H_5O, RO, 2 SO_3 oder (nach Blondeau's Deutung) $C_4H_4(S_2O_5)O$, RO, HO haben.

Ueber die Bildung von Aetherschwefelsäure aus ölbildendem Gas und Schwefelsäure vgl. S. 602 f., über verschiedene Modificationen der Aetherschwefelsäure S. 598 f. und 602 f.

Marignac (1) bestimmte die monoklinometrischen Krystalle des *ätherschwefels. Kali's* KO, C_4H_5O, 2 SO_3 als $0P . + P . - P . \infty P \infty . (\frac{1}{2} P \infty)$ (er deutet die Flächen als $+ P$, welche Schabus (2) als ∞P betrachtet hatte; im übrigen stimmen die Messungen beider Beobachter nahe überein); es ist $+ P : + P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 86°45', $- P : - P$ daselbst = 91°34', $0P : + P$ = 97°14', $0P : - P$ = 107°52', $0P : \infty P \infty$ = 98°10', $0P : (\frac{1}{2} P \infty)$ = 121°31'. An den Krystallen herrscht die Fläche 0 P vor, parallel welcher sie auch leicht spaltbar sind.

Clermont (3) hat bezüglich der schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 561 f. besprochenen Untersuchungen über phosphors., pyrophosphors. und kohlens. Aethyloxyd ausführlichere Mittheilungen gemacht.

Elaylverbindungen.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$ empfiehlt Limpricht (4), ölbildendes Gas oder Steinkohlengas durch den Tubulus einer Retorte in eine darin befindliche, aus 2 Th. Braunstein, 3 Th. Chlornatrium, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure bereitete Chlormischung zu leiten (das Zuleitungsrohr für das ölbildende

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 87. — (2) Jahresber. f. 1854, 560 f. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 330. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 245.

Gas soll nur etwa ¼ Zoll in die Chlormischung eintauchen); während des Durchstreichens des Gases wird die Chlormischung nur gelinde erwärmt, und erst zuletzt das gebildete Chlorelayl durch stärkeres Erhitzen überdestillirt. Elaylverbindungen.

Sonnenschein (1) hat die Resultate mitgetheilt, welche E. Meyer bezüglich einer neuen Verbindung des Schwefelcyans mit Elayl (ölbildendem Gas, Aethylen) erhalten hat. Bei dem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$ mit einer äquivalenten Menge Schwefelcyankalium in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° trat bald Abscheidung von Chlorkalium ein. Die von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit gab bei der Destillation ein alkalisches, mit Wasser sich nicht trübendes, schwach nach Meerrettig riechendes Destillat, und aus der noch rückständigen Flüssigkeit schieden sich bei dem Erkalten Krystalle ab, die bei dem Erwärmen zu Oeltropfen schmolzen und sich in mehr heifsem Wasser lösten, bei dem Erkalten sich nadelförmig wieder bildeten. Zur Isolirung dieser Verbindung wurde der Destillationsrückstand eingedampft (wobei sich stark riechende, die Schleimhaut stark reizende Dämpfe verflüchtigten), das noch vorhandene Chlorkalium und Schwefelcyankalium durch wenig kaltes Wasser entfernt und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung hat einen eigenthümlichen, zwischen dem des Meerrettigs und dem der Asa foetida stehenden Geruch, schmeckt stechend und brennend, bringt auf der Haut vorübergehendes Jucken hervor ohne Blasen zu ziehen; für sich oder mit Wasser erwärmt erregt sie Thränen und Niefsen; sie schmilzt bei 90° zu einem in Wasser untersinkenden, bei dem Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Oel; vorsichtig erhitzt sublimirt sie zum kleineren Theile unzersetzt, zum gröfseren Theile verkohlt sie unter Entwickelung von Blausäure, ammonia-

(1) J. pr. Chem. LXV, 257; Arch. Pharm. [2] LXXXV, 1; Pharm. Centr. 1855, 615.

Elaylverbindungen. kalischen u. a. Producten; sie löst sich in Alkohol und in Aether, und krystallisirt bei dem Verdunsten der Lösungen wieder (manchmal in rhombischen Tafeln), sie löst sich auch in Chlorelayl. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_4H_4(C_2NS_2)_2$, die Bildung beruht auf einfacher Umsetzung: $C_4H_4Cl_2 + 2\,K(C_2NS_2) = C_4H_4(C_2NS_2)_2 + 2\,KCl$. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung giebt mit Eisenoxydsalzen nicht die Schwefelcyanreaction, wohl aber nach der Behandlung der Verbindung mit Kali, wobei Zersetzung eintritt (aus der alkoholischen Lösung scheidet sich dann kohlens. Kali ab). Aus Barytwasser fällt die Verbindung bei dem Kochen kohlens. Baryt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelcyanbaryum. Bei dem Kochen der Verbindung mit Bleioxydhydrat wird dieses schwärzlich gefärbt (die Lösung giebt mit Eisenchlorid rothe Färbung), schneller geht die Bildung von Schwefelblei bei Zusatz von Kali vor sich. Säuren scheiden aus der Verbindung keine Schwefelblausäure ab. Aus der Mischung der alkoholischen Lösungen der Verbindung und von Quecksilberchlorid setzt sich nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag ab. — Auch H. L. Buff (1) hat diese Verbindung $C_4H_4(C_2NS_2)_2$, welche er als *Schwefelcyanäthylen* bezeichnet, durch Einwirkung von Chlorelayl (Chloräthylen) auf Schwefelcyankalium erhalten. Nach seinen Angaben ist sie etwas löslich in kochendem Wasser, und scheidet sie sich aus dieser Lösung bei dem Erkalten in kleinen sternförmig vereinigten Nadeln aus; sie ist leicht löslich in warmem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in grofsen weifsen glänzenden rhombischen Tafeln; sie ist schmelzbar und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstofsung eines scharfen, an gebrannte Zwiebeln erinnernd riechenden Dampfes; mit Wasserdämpfen scheint sie unzersetzt flüchtig zu sein und diese Dämpfe greifen die Augen stark an und bewirken

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 302; J. pr. Chem. LXVII, 314; Chem. Centr. 1856, 191.

heftiges Niefsen; sie schmeckt scharf und brennend. Bei dem Kochen mit Barytwasser und Bleioxyd oder Quecksilberoxyd giebt sie Schwefel ab (bei der Gegenwart von Quecksilberoxyd entsteht neben Schwefelquecksilber und kohlens. Baryt ein schwerlöslicher quecksilberhaltiger Körper); mit Ammoniak behandelt liefert sie einen in Wasser leicht löslichen, an Quecksilberoxyd Schwefel abgebenden Körper. Elaylverbindungen.

Berthelot (1) hat, im Anschlufs an seine Untersuchung über die Bildung von Aetherschwefelsäure aus ölbildendem Gas und Schwefelsäure (vgl. S. 602), auch die Einwirkung des Propylens C_6H_6 (2) auf Schwefelsäure untersucht. Reines ausgekochtes Schwefelsäurehydrat absorbirt das 200fache Volum an Propylengas; die Absorption geht sehr leicht, fast der von Kohlensäure durch Kali vergleichbar, und unter einiger Wärmeentwickelung vor sich. Die so erhaltene Flüssigkeit entwickelte bei dem Verdünnen mit Wasser kein Gas, wurde aber trübe; bei der Destillation des Filtrats ging eine eigenthümlich und durchdringend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit über, die sich aus dieser Lösung auf Zusatz von kohlens. Kali ausschied. Die auf diese Art ausgeschiedene, noch wasserhaltige Flüssigkeit hatte das spec. Gew. 0,817 bei 17° und begann bei 81 bis 82° zu kochen; sie mischte sich mit Wasser in jedem Verhältnifs; sie bildete über concentrirter Chlorcalciumlösung eine besondere Schichte, die sich aber mit ersterer auf Zusatz von mehr Wasser gleichförmig mischte. Berthelot betrachtet diese Flüssigkeit als *Propylalkohol* $C_6H_8O_2$ (3). Mit Schwefelsäure und Sand gemischt erhitzt gab dieselbe Propylengas, mit Buttersäure oder Essigsäure und Schwefelsäure destillirt butters. oder Propylalkohol.

(1) In der S. 602 angef. Abhandl. — (2) Ueber die Darstellung desselben vgl. Jahresber. f. 1854, 452 f. — (3) Der Propylalkohol siedet nach Chancel (Jahresber. f. 1853, 304) bei 96°; nahezu derselbe Siedepunct kommt ihm nach dem S. 47 f. besprochenen Siedepunctsgesetze zu.

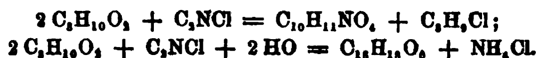
Propylalkohol. essigs. Propyloxyd, bei Einwirkung von Jodphosphor Jodpropyl, bei dem Mischen mit Schwefelsäure und gelindem Erhitzen *Propylätherschwefelsäure*. Das mit letzterer Säure dargestellte, im Winter krystallisirte Barytsalz ergab die Zusammensetzung BaO, C_6H_7O, 2 SO_3 + 6 HO, es verlor im leeren Raum das Krystallwasser ohne Zersetzung, und wurde bei dem Abdampfen seiner Lösung im Wasserbade schwach sauer. Barytsalze von denselben Eigenschaften wurden unmittelbar aus der mit Propylengas gesättigten Schwefelsäure dargestellt; das im Winter krystallisirte Salz ergab die eben angegebene Zusammensetzung, das im Sommer krystallisirte die Zusammensetzung BaO, C_6H_7O, 2 SO_3 + 2 HO. Diese Barytsalze gaben, mit Salzen organischer Säuren destillirt, zusammengesetzte Propylätherarten. Das propylätherschwefels. Kali ist ein leichtlösliches Salz, dessen Lösung, selbst wenn sie zuerst alkalisch reagirend gemacht wurde, bei dem Kochen sauer wird (bei dem Verdünnen der durch Sättigen von Schwefelsäure mit Propylengas erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser und dem Neutralisiren derselben mit kohlens. Kali scheint sofort eine gewisse Menge Propylalkohol frei zu werden). Eine der Isäthionsäure analoge Säure entsteht bei der Einwirkung von Propylengas auf rauchende Schwefelsäure, und eine ähnliche Säure ist in der mit Propylengas gesättigten Schwefelsäure nach längerem Kochen und in der Mischung von Propylalkohol und Schwefelsäure nach der Entwickelung des Propylengases durch Erhitzen enthalten; diese Säuren haben das gemeinsame Kennzeichen, dafs sie bei dem Erhitzen mit Salzen organischer Säuren (der Essigsäure, Benzoësäure u. a.) nicht die entsprechenden Propylätherarten bilden. — Propylengas, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Schichte rauchender Salzsäure in Berührung ist, wird von dieser langsam absorbirt. Propylengas, in zugeschmolzenen Gefäfsen mit rauchender Salzsäure während 30 Stunden auf 100° erhitzt, wird absorbirt; die Flüssigkeit bildet dann zwei Schichten, und durch Neutralisiren der-

selben mit Natron erhält man eine in Wasser unlösliche und auf ihm schwimmende Flüssigkeit, die, durch Waschen mit Kalilösung und Rectificiren gereinigt, gröfstentheils aus einem bei etwa 40° siedenden, im Geruch, Geschmack und der Flamme beim Verbrennen dem Chloräthyl ähnlichen Körper, dem *Chlorpropyl* C_6H_7Cl, besteht. Propylalkohol.

Humann (1) hat einige von dem Butylalkohol sich ableitende Verbindungen untersucht. — *Butyl-Mercaptan* $C_8H_{10}S_2$ — erhalten durch Destillation einer Mischung der Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und einer concentrirten Lösung von butylätherschwefels. Kali im Wasserbad, Entwässern des öligen Theils des Destillats mittelst Chlorcalciums und Rectificiren desselben, wobei das zwischen 85 und 95° Uebergehende besonders aufgefangen wird — ist eine farblose, leicht bewegliche, unangenehm riechende, bei 88° siedende Flüssigkeit von 0,848 spec. Gew. bei 11°,5 und 3,10 (berechnet 3,11) Dampfdichte. Es ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Aether. Salpetersäure wirkt heftig auf es ein; die zuerst sich röthende Flüssigkeit entfärbt sich bei dem Erwärmen und eine ölartige Schichte scheidet sich ab. Bei dem Erwärmen des Butyl-Mercaptans mit Kalium bildet sich unter Wasserstoffentwickelung eine weifse körnige Verbindung $C_8H_9KS_2$; eine alkoholische Lösung des Butyl-Mercaptans giebt bei Zusatz zu essigs. Bleioxyd einen gelben krystallinischen Niederschlag $C_8H_9PbS_2$, bei allmäligem Zusatz zu rothem Quecksilberoxyd unter Temperaturerhöhung eine weifse Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weifse perlmutterglänzende fettig-anzufühlende Blättchen $C_8H_9HgS_2$ bildet, mit essigs. Kupferoxyd und Goldchlorid weifse Niederschläge. — *Butyl-Urethan* $C_{10}H_{11}NO_4$ wurde nebst etwas kohlens. Butyloxyd $C_{18}H_{18}O_6$ (wegen des Wassergehalts des angewendeten Butylalkohols) nach dem Butylalkohol.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 337; J. pr. Chem. LXVII, 37; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCV, 256. 372.

Butylalkohol. Vorgang von Wurtz (1) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Butylalkohol erhalten; die gleichzeitig vor sich gehenden Zersetzungen sind :



$$2\,C_8H_{10}O_2 + C_2NCl = C_{10}H_{11}NO_4 + C_8H_9Cl;$$
$$2\,C_8H_{10}O_2 + C_2NCl + 2\,HO = C_{18}H_{18}O_6 + NH_4Cl$$

Nach dem Zusatz von flüssigem Chlorcyan zu Butylalkohol geht die Einwirkung in der Wärme schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer vor sich; zweckmäfsig erhitzt man die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad. Die von dem (wenn Wasser zugegen war) ausgeschiedenen Chlorammonium getrennte Flüssigkeit läfst bei der fractionirten Destillation bei 180 bis 190° vorzugsweise kohlens. Butyloxyd, über 220° Butyl-Urethan übergehen, welches bei dem Erkalten erstarrt und durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren gereinigt wird; es bildet dann perlmutterglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Krystallblättchen, die bei gelinder Wärme schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind.

Amylalkohol. Die von Biot früher beobachtete Eigenschaft des Amylalkohols, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, fand Pasteur (2) an Präparaten von verschiedenen Darstellungen in sehr ungleichem Grade. Er kam bei genaueren Untersuchungen zu dem Resultate, der gewöhnliche Amylalkohol sei eine Mischung nach veränderlichen Verhältnissen aus zwei isomeren und sich in physikalischer und chemischer Beziehung äufserst ähnlichen Substanzen, deren eine optisch-wirksam, die andere optisch-unwirksam sei, welche optische Verschiedenheit sich auf alle entsprechenden Derivate dieser Substanzen übertrage. Nach Pasteur gelingt die Trennung dieser beiden Substanzen nur in der Art, dafs man mit dem sie enthaltenden Amylalkohol amyl-

(1) Jahresber. f. 1851, 505. 515. — (2) Compt. rend. XLI, 296; Instit. 1855, 294; J. pr. Chem. LXVII, 359; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 255; Pharm. Centr. 1855, 702.

ätherschwefels. Baryt darstellt und diesen durch oft wieder- Amylalkohol.
holte Krystallisation in einen löslicheren und einen weniger löslichen Theil zerlegt. Das Barytsalz der Aetherschwefelsäure des optisch-wirksamen Amylalkohols sei nämlich etwa 2¼ mal löslicher, als das (übrigens mit dem ersteren isomorphe) der Aetherschwefelsäure des optisch-unwirksamen Amylalkohols. Der aus dem löslicheren Barytsalz regenerirte Amylalkohol drehte in einer 50 Centimeter dicken Schichte angewendet die Polarisationsebene um etwa 20° nach links, der aus dem weniger löslichen Barytsalz regenerirte zeigte hingegen kein Drehungsvermögen. Pasteur giebt noch an, das spec. Gewicht des optisch-wirksamen Amylalkohols sei um fast 1 pC. gröfser, als das des optisch-unwirksamen; ersterer siede bei 127 bis 128°, letzterer bei 129°, die Mischungen aus beiden zwischen diesen Temperaturen.

Bezüglich des Caprylalkohols und davon sich ableiten- Caprylalkohol.
der Verbindungen vgl. S. 525 f.

Scharling (1) hat angegeben, dafs, wenn Aethal mit Aethal.
Kali-Kalk bei 275 bis 280° erhalten werde bis die Wasserstoffentwickelung aufhört, der Rückstand aufser den von Heintz (2) darin gefundenen vier Säuren : Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure, auch Buttersäure enthalte; eine gewisse Menge Buttersäure bilde sich auch bei der Einwirkung von Kali-Kalk auf Palmitinsäure bei höherer, 270° nicht übersteigender Temperatur. Scharling glaubt deshalb, dafs man das gewöhnliche Aethal nicht mit Heintz als ein Gemenge von vier verschiedenen alkoholartigen Substanzen betrachten dürfe, sondern es sei anzunehmen, dafs die gefundene Stearinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure eben so wohl wie die Buttersäure erst als Zersetzungsproducte der sich bildenden Palmitinsäure bei Einwirkung des Kali-Kalks auf die letz-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 236; J. pr. Chem. LXVII, 313; Chem. Centr. 1856, 32. — (2) Jahresber. f. 1854, 460.

Aethal. tere entstehen. — Heintz (1) hat dagegen gezeigt, dafs die Palmitinsäure bei mehrstündigem Erhitzen mit Kali-Kalk auf 275° vollkommen unverändert bleibt, wenn das Gefäfs vorher mit Wasserstoffgas gefüllt und der Zutritt von Luft während des Erhitzens sorgfältigst vermieden war; dafs hingegen bei gleichem Erhitzen von Palmitinsäure und Kali-Kalk unter Luftzutritt sich allerdings eine geringe Menge Buttersäure bildet, aber keine nicht flüchtige fette Säure (die aus dem geschwärzten Rückstand des letzteren Versuchs abgeschiedene Säure zeigte, durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann durch Wasser abgeschieden, denselben Schmelzpunct, welchen sie vor der Anstellung des Versuchs gehabt hatte).

Allyl- oder Propylenylverbindungen. Die Untersuchungen von Wertheim und Will über das Knoblauchöl und das flüchtige Senföl hatten zur Annahme des als *Allyl* bezeichneten Radicals C_6H_5 geführt, welches in dem ersteren Oel mit Schwefel, in dem letzteren mit Schwefelcyan verbunden ist. Das durch Ausscheidung der Elemente von 4 Aeq. Wasser aus dem Glycerin gebildete Acroleïn $C_6H_4O_2$ und die daraus durch Sauerstoffaufnahme entstehende Acrylsäure $C_6H_4O_4$ liefsen sich als zu den Allylverbindungen in derselben Beziehung stehend betrachten, wie das Aldehyd $C_4H_4O_2$ und die Essigsäure $C_4H_4O_4$ zu den Verbindungen des Aethyls C_4H_5. Wie im vorhergehenden Jahresbericht, S. 452, besprochen wurde, erhielten Berthelot und Luca bei der Einwirkung von Jodphosphor PJ_2 auf Glycerin neben anderen Producten die zuerst als Jodpropylen benannte Verbindung C_6H_5J, welche, als die Jodverbindung des Radicals C_6H_5, als *Jodallyl* oder (welcher Name in Anwendung kam) *Jodpropylenyl* zu bezeichnen ist.

Zinin (2) zeigte, dafs die künstlich dargestellte Schwefelcyanverbindung dieses Radicals mit dem flüchtigen Senföl

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 271; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 183. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIII, 288; Ann. Ch. Pharm. XCV, 128; J. pr. Chem. LXIV, 504.

in der That identisch ist. Wird eine Mischung der alkoholischen Lösungen von Schwefelcyankalium und des nach Berthelot und Luca's Verfahren dargestellten Jodpropylenyls destillirt und das alkoholische Destillat mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter ölartiger Körper aus; die bei der fractionirten Destillation des letztern zwischen 145 und 150° übergehende (den bei weitem gröfsten Theil ausmachende) Portion zeigt alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Senföls, namentlich wurde aus derselben Thiosinamin dargestellt, welches nach Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem aus natürlichem Senföl bereiteten übereinstimmte. Diese künstliche Bildung des flüchtigen Senföls beruht einfach darauf, dafs C_6H_5J und KC_2NS_2 sich zu KJ und $(C_6H_5)(C_2N)S_2 = C_8H_5NS_2$ umsetzen. — Auch Berthelot und Luca (1) haben, unabhängig von Zinin's Versuchen, in gleicher Weise Senföl künstlich dargestellt. Sie schmelzen äquivalente Gewichtsmengen Jodpropylenyl und Schwefelcyankalium unter Zusatz von etwas Wasser in ein Glasgefäfs ein und erhitzen dasselbe während einiger Stunden auf 100°; nach dem Oeffnen des Gefäfses erhält man auf Zusatz von Wasser das Senföl als eine auf der Jodkaliumlösung schwimmende Schichte, die für sich der Destillation unterworfen gröfstentheils bei etwa 150° übergeht; das Destillat ist mit dem natürlichen Senföl identisch. Auch sie stellten daraus durch Einwirkung von Ammoniak Thiosinamin dar, welches die Zusammensetzung $C_8H_8N_2S_2$ ergab und sich überhaupt mit dem aus natürlichem Senföl bereiteten als identisch erwies. Vortheilhaft läfst sich zum Zweck der künstlichen Darstellung des Senföls an der Stelle des Schwefelcyankaliums Schwefelcyansilber anwenden, welches mit Jodpropylenyl zusammengebracht schon

Allyl- oder Propylenylverbindungen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 495; im Ausz. Compt. rend. XLI, 21; Instit. 1855, 228; J. pharm. [3] XXVIII, 123. 284; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 126; Cimento II, 74.

Allyl- oder Propylenyl-verbindungen.

in der Kälte Senföl und Jodsilber bildet (bei 100° entsteht zugleich Schwefelsilber).

Zinin (1) hat ferner nachgewiesen, dafs die Atomgruppe C_6H_5, ebenso wie die s. g. Alkoholradicale, den basischen Wasserstoff in Säuren vertreten und den Aetherarten analoge Verbindungen bilden kann. Das Jodpropylenyl C_6H_5J wirkt in alkoholischer Auflösung langsam auf Kalisalze ein; wird es mit Silbersalzen gemengt, so bilden sich bald unter Wärmeentwickelung Jodsilber und die Propylenylverbindung der vorhandenen Säure, und zwar von letzterer Verbindung die der angewendeten Menge Jodpropylenyl fast genau entsprechende Quantität, wenn das Silbersalz in genügender Menge (am besten schwach überschüssig) zugegen war. — Bei dem Uebergiefsen und Mengen von trockenem essigs. Silberoxyd mit einer fast äquivalenten Menge Jodpropylenyl tritt bald Einwirkung und so starke Erhitzung ein, dafs fast die ganze Menge des entstehenden essigs. Propylenyls überdestillirt; das unzersetzt mit übergegangene Jodpropylenyl kann durch Zurückfliefsenlassen des Destillats zu dem Rückstand in der Retorte zersetzt, und das essigs. Propylenyl durch nachherige Destillation bei 100 bis 115°, Rectificiren über essigs. Silberoxyd, dann über Bleioxyd und zuletzt für sich rein erhalten werden. Das *essigs. Propylenyl* (Acetopropylenyl) $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3(C_6H_5)O_4$ siedet bei 105°, etwa 30° über dem Siedepunct des essigs. Aethyls, wie auch das Jodpropylenyl etwa 30° über dem Siedepunct des Jodäthyls siedet (2); es ist leichter als Wasser und in demselben nur wenig löslich, löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, reagirt neutral, riecht dem essigs. Aethyl ähnlich aber etwas scharf, und hat einen scharfen ätherischen Geschmack. — Jodpropylenyl wirkt auch auf trock-

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 360; J. pr. Chem. LXV, 269; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVI, 361; Pharm. Centr. 1855, 353. — (2) Vgl. S. 48.

nes benzoës. Silberoxyd ein; das so entstehende *benzoës. Propylenyl* (Benzopropylenyl) destillirt bei dem Erhitzen auf 250° über. Durch Rectificiren desselben über etwas benzoës. Silberoxyd, Waschen des Destillats mit wässerigem kohlens. Natron, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren über Bleioxyd und dann für sich gereinigt bildet es eine ölartige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und in diesem unlöslich ist, mit Alkohol und mit Aether sich nach allen Verhältnissen mischt, neutral reagirt und dem benzoës. Aethyl ähnlich riecht; es siedet bei 242°, wiederum um etwa 30° höher als das benzoës. Aethyl; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{10}O_4 = C_{14}H_5(C_6H_5)O_4$. — Bei der Einwirkung von Jodpropylenyl auf kohlens. Silberoxyd bildet sich eine ölartige ätherische Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und in demselben unlöslich ist. — Benzoës. und (weniger leicht) essigs. Propylenyl zerlegen sich bei Einwirkung von trockenem oder wässerigem Aetzkali unter Bildung von benzoës. oder essigs. Kali und einer flüchtigen, in Wasser löslichen Flüssigkeit von schwachem aber die Lungen und Augen stark angreifendem Geruch. — Jodpropylenyl (welches etwas Jod aufgelöst enthält) verbindet sich leicht mit Quecksilber; bei dem Schütteln des Gemenges wird dieses bald zu einer gelben krystallinischen Masse, welcher heifser Alkohol und Aether leicht *Jod-Hydrargopropylenyl* entziehen. Letzteres, $C_6H_5Hg_2J$, scheidet sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in silberglänzenden, am Licht und besonders beim Trocknen gelblich färbenden Schuppen ab, ist schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich im Wasser, verflüchtigt sich bei 100° zu weifsen glänzenden rhombischen Tafeln, schmilzt bei 135° und erstarrt dann bei dem Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse; rasch stark erhitzt zersetzt es sich gröfstentheils unter Hinterlassung eines kohligen Rückstands und Bildung eines gelben Sublimats. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt salpeters. Silberoxyd den ganzen Gehalt an Jod als Jodsilber. Bei Einwirkung von Silber-

Allyl- oder Propylenyl-verbindungen.

Allyl- oder Propylenyl-verbindungen.

oxyd auf die alkoholische Lösung wird die Flüssigkeit unter Abscheidung von Jodsilber stark alkalisch, und hinterläfst alsdann beim Verdampfen eine dicke, syrupartige, in Wasser lösliche, stark alkalische, mit Säuren Salze bildende Masse (ohne Zweifel das der Jodverbindung entsprechende Oxyd), die bei weiterem Erhitzen unter Ausstofsung eines an Angelica und Knoblauch erinnernden Geruchs sich verflüchtigt.

Nach Dusart (1) bildet sich eine gewisse (doch nie die ganze theoretisch mögliche) Menge Propylen C_6H_6, wenn ein Gémenge von essigs. und oxals. Alkali der trockenen Destillation unterworfen wird, so dafs das aus dem ersteren Salz sich bildende Aceton auf das aus dem letzteren Salze entstehende Kohlenoxyd im Entstehúngszustande einwirkt ($C_6H_6O_2 + 2\,CO = 2\,CO_2 + C_6H_6$). Er mischt die wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen essigs. Kalks und oxals. Kali's, dampft unter stetem Umrühren ein, destillirt das so erhaltene, möglichst gut getrocknete innige Gemenge bei langsam steigender Temperatur, läfst das sich entwickelnde Gas durch ein mit Baumwolle gefülltes Gefäfs, dann durch Schwefelsäure (zur Absorption einer auch bei der Darstellung von Aceton sich bildenden öligen Substanz), dann durch Wasser und zuletzt durch Brom streichen. Durch letzteres wird das Propylengas absorbirt; die so erhaltene Flüssigkeit wird mit wässerigem Kali gewaschen, destillirt, zur Beseitigung neu gebildeter Bromwasserstoffsäure nochmals mit alkalischem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet und der fractiönirten Destillation unterworfen; das Meiste geht bei 145° über und ist Brompropylen $C_6H_6Br_2$, aus welchem durch Behandlung mit weingeistigem Kali Brompropylenyl C_6H_5Br und durch Einwirkung des letzteren auf Schwefelcyankalium Senföl dargestellt wurde.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 339; Compt. rend. XLI, 495; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 127; Chem. Centr. 1856, 6.

Cannizzaro (1) hat gefunden, dafs das einfach-gechlorte Toluol $C_{14}H_7Cl$ (durch mehrmaliges Destilliren des Toluols in einem Strome von trockenem Chlorgas, Waschen des Products mit Wasser und wässerigem Kali, Entwässern mittelst Chlorcalciums, und wiederholtes Rectificiren dargestellt, wo das Chlortoluol $C_{14}H_7Cl$ als eine bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit erhalten wird) mit dem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Benzylalkohol (Benzoësäurealkohol) entstehenden Chlorbenzyl (2) identisch ist, für welches er jetzt fand, dafs auch es bei 175 bis 176° zum gröfsten Theile übergeht. Das spec. Gew. des Chlortoluols fand er bei 0° = 1,117, das des Chlorbenzyls von verschiedenen Bereitungen = 1,1136 bis 1,1179. Beide Präparate verhalten sich in chemischer Beziehung ganz identisch, geben mit alkoholischer Kalilösung Chlorkalium und Benzyläthyläther $(C_{14}H_7)(C_4H_5)O_2$, werden bei dem Destilliren über Aetzkali nicht merklich verändert, und geben mit essigs. Kali essigs. Benzyl, aus welchem sich Benzylalkohol darstellen läfst. Zu letzterem Zwecke läfst Cannizzaro das Chlortoluol 2 bis 3 Stunden lang mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von essigs. Kali sieden, so dafs das Verdampfende stets condensirt zurückfliefst, trennt die Flüssigkeit nach vollendeter Zersetzung vom ausgeschiedenen Chlorkalium durch Filtriren, und destillirt aus dem Filtrat den gröfseren Theil des Alkohols ab; der Rückstand trennt sich in zwei Schichten, deren obere man für sich destillirt, wo das bei 210° Uebergehende essigs. Benzyl ist. Wird letzteres mit concentrirter alkoholischer Kalilösung lange Zeit gekocht und dann der gröfste Theil des Alkohols im Wasserbade abdestillirt, so theilt sich der Rückstand in zwei Schichten, deren obere

Benzylverbindungen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 468; im Ausz. Compt. rend. XLI, 517; Instit. 1855, 338; J. pr. Chem. LXVII, 270; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 246; Chem. Gaz. 1855, 428; Cimento II, 212. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 510 f.

Benzylverbindungen. den Benzylalkohol enthält und für sich destillirt denselben als das bei 204° Uebergehende giebt. Der so dargestellte Benzylalkohol, durch wiederholte Rectification noch mehr gereinigt, zeigte den Siedepunct 204° und ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$; durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure wurde er zu Bittermandelöl. — Läfst man das Chlortoluol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Cyankalium sieden, bis sich kein Chlorkalium mehr ausscheidet, und destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab bis sich der Rückstand in zwei Schichten trennt, so enthält die obere derselben Cyanbenzyl. Läfst man dieses andauernd mit concentrirter Kalilösung sieden, bis sich Alles gelöst hat und sich kein Ammoniak mehr entwickelt, setzt Wasser zu dem Rückstand, filtrirt, und fällt das etwas concentrirte Filtrat mittelst Salzsäure, so wird Toluylsäure ausgeschieden. Letztere — durch Lösen in Aether, Lösen des bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibenden Rückstandes in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, Ausfällen der Toluylsäure aus dem Filtrat, Lösen derselben durch Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstandes aus Wasser gereinigt — bildete weifse Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, schmolz schon etwas unter 100, liefs sich ohne merkbare Zersetzung destilliren (sie bildete kein festes Sublimat) und ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_4$. Ihr Silbersalz (durch Fällen des Barytsalzes mit salpeters. Silberoxyd erhalten; es ist in heifsem Wasser löslich) ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_7AgO_4$. Die Zusammensetzung dieser Säure ist also die der Toluylsäure; ob der niedrigere Schmelzpunct der ersteren auf einer in geringer Menge beigemischten Verunreinigung beruhe, oder ob die neugebildete Säure als eine mit der Toluylsäure nur isomere zu betrachten sei, läfst Cannizzaro noch unentschieden.

Cannizzaro und Bertagnini (1) haben in derselben Weise (durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung), wie der erstere den Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) $C_{14}H_6O_2$ zu Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$ unwandelte, den Anisylwasserstoff (die anisylige Säure) $C_{16}H_8O_4$ zu einer Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ umgewandelt, welche sie als Anisalkohol bezeichnen (2). Zu der Darstellung des letzteren verfahren sie in folgender Weise. Sie bereiten Anisylwasserstoff nach Cahours' Verfahren durch Kochen von Anisöl mit verdünnter Salpetersäure (sie fanden es am Vortheilhaftesten, das Oel während etwa einer Stunde mit dem 3fachen Volum Salpetersäure von 14° Baumé in gelindem Sieden zu erhalten; die Anwendung einer Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure an der Stelle der Salpetersäure gab nur in einigen Fällen eine reichlichere Ausbeute an Anisylwasserstoff), waschen das schwere ölartige Product mit Wasser und verdünnter Kalilösung, unterwerfen es der Destillation, trennen den Anisylwasserstoff von den begleitenden flüchtigen Oelen durch Vereinigen des ersteren mit saurem schwefligs. Natron (3) und Zerlegen dieser krystallinischen Verbindung durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Kali, und reinigen den sich ausscheidenden Anisylwasserstoff durch nochmalige Destillation. Wird nun dieser in einem gleichen Volum Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit mit dem 3fachen Volum einer Anisalkohol.

(1) Cimento I, 99; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 188; Chem. Centr. 1856, 505. — (2) Salicylwasserstoff (salicylige Säure) $C_{14}H_6O_4$ giebt bei noch so langem Einwirken von alkoholischer oder wässeriger Kalilösung in der Kälte oder Wärme nur salicyligs. Kali; erst wenn die Masse beim Eindampfen fest geworden ist und das Kalihydrat dann bei stärkerem Erhitzen schmilzt, geht unter Wasserstoffentwickelung Umwandlung zu salicyls. Kali vor sich. Die dem Alkohol der Salicylsäure zukommende Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4$ hat das Saligenin, welches zwar gegen Oxydationsmittel (Bildung von Salicylwasserstoff) und Kalihydrat (Bildung von Salicylsäure unter Wasserstoffentwickelung) das Verhalten einer Alkoholart zeigt, aber weder flüchtig ist, noch mit Säuren ätherartige Verbindungen bildet. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 618.

Anisalkohol. alkoholischen Kalilösung von etwa 7° Baumé gemischt, so tritt bald Einwirkung unter schwacher Wärmeentwickelung und Ausscheidung von aniss. Kali ein, durch welches letztere die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei wird; nach 10 bis 12 Stunden destillirt man den Alkohol im Wasserbade ab, zertheilt den Rückstand in Wasser, behandelt diese Flüssigkeit mit Aether, und erhält nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung ein braunes Oel, bei dessen Destillation der Anisalkohol gegen 260° als eine farblose, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit übergeht. So dargestellt hält derselbe meistens noch etwas unzersetzten Anisylwasserstoff zurück, zu dessen Beseitigung man ihn nochmals mit einer kleinen Menge alkoholischer Kalilösung behandelt; die in einem Kohlensäurestrom destillirte Substanz wird dann nach dem Erstarren zwischen Fliefspapier ausgeprefst. Der so gereinigte Anisalkohol siedet ohne Zersetzung bei 248 bis 250°, schmilzt, wenn vollkommen trocken, bei etwa 23°, im feuchten Zustand bei niedrigerer Temperatur; er krystallisirt in harten weifsen glänzenden Nadeln und ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_4$. Er ist spec. schwerer als Wasser, riecht schwach geistig und süfslich, schmeckt brennend und an Anisöl erinnernd. An der Luft verändert er sich bei gewöhnlicher Temperatur auch während längerer Zeit nicht, aber bei einer seinem Siedepunct nahen Temperatur absorbirt er Sauerstoff und wird er zu Anisylwasserstoff. Oxydationsmittel (Platinschwarz z. B. oder warme verdünnte Salpetersäure) verwandeln ihn leicht in Anisylwasserstoff und dann in Anissäure. Er löst mehrere Salze (benzoës., aniss., essigs. Kali z. B.) in der Wärme auf und scheidet sie bei dem Erkalten wieder krystallinisch ab; er löst auch mehrere organische Substanzen, z. B. Salicin, Phillyrin, Hippursäure. Mit Kalium in Berührung entwickelt er, bei dem Erwärmen mit Heftigkeit, Wasserstoff; die entstehende Kaliumverbindung bildet in der Wärme eine gelbliche Lösung, und bei dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer butterartigen Masse. Mäfsig concen-

trirte Schwefelsäure verwandelt den Anisalkohol in ein röthliches Harz; ebenso wirkt die wasserfreie Phosphorsäure. Bei mäfsigem Erwärmen des Anisalkohols mit Chlorzink tritt heftige Einwirkung ein, unter Bildung von Wasser und einer aufschwimmenden ölartigen, bei dem Erkalten zu einer harten, glasartigen, erst bei 100° schmelzenden Masse erstarrenden, in Wasser und in Alkohol unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanz. Bei der Einwirkung von salzs. Gas auf Anisalkohol wird ersteres unter Wärmeentwickelung absorbirt, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet sich dann zu einer unteren Schichte von wässeriger Salzsäure, und einer oberen Schichte, welche die Chlorverbindung des in dem Anisalkohol enthaltenen Radicals zu sein scheint; letztere Schichte, rasch mit verdünnter Lösung von kohlens. Kali und dann mit Wasser gewaschen, bildet ein farbloses, nach Früchten riechendes und brennend schmeckendes Oel, das bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit sich schnell zu Chlorammonium und Anisalkohol zersetzt und auch schon durch Lösungen kohlens. Alkalien in ähnlicher Weise zersetzt zu werden scheint. Chloranisyl wirkt auch in der Kälte heftig auf Anisalkohol ein, unter Entwickelung salzs. Dämpfe; es bildet sich Anissäure und eine harzartige, in Alkohol und in Aether unlösliche, in Chloroform lösliche Substanz.

Anisalkohol.

Glycerin.

G. Wilson (1) hat, neben historischen Notizen über das Glycerin und namentlich die medicinische Anwendung desselben, Angaben gemacht über die Gewinnung desselben im Grofsen durch Zerlegung der neutralen Fette mittelst Wasserdampf in der Hitze (vgl. S. 527), wo Glycerin nebst fetten Säuren übergeht und die untere Schichte des Destillats bildet; es wird concentrirt und, wenn es noch gefärbt ist, durch wiederholte Destillation gereinigt.

(1) Pharm. J. Trans. XV, 283.

Nitroglycerin. Bezüglich der Darstellung des Nitroglycerins oder s. g. Glonoïns (1) theilt de Vrij (2) Folgendes mit. Am besten mischt man 100 Grm. Glycerin (das bei 150° concentrirt wurde und 1,262 spec. Gew. hat) allmälig zu 200 Cubikcentimeter Salpetersäurehydrat NO_5, HO, die sich in einer Kältemischung befinden, unter stetem Umrühren und mit der Vorsicht, dafs man vor jedem neuen Zusatz von Glycerin die Temperatur der Flüssigkeit wieder auf — 10° sinken läfst (es ist zu beachten, dafs die Temperatur niemals über 0° steigen darf); wenn eine homogene Mischung entstanden ist, setzt man allmälig 200 Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure hinzu, in der Art, dafs die Temperatur der Flüssigkeit nie über 0° steigt (bei einer höheren Temperatur kann sofort heftige Einwirkung und Umherschleudern der Flüssigkeit eintreten); das nach dem Zusatz der Schwefelsäure als ölartige Schichte aufschwimmende Nitroglycerin (200 Grm. betragend) wird mittelst eines Scheidetrichters von der sauren Flüssigkeit getrennt (aus letzterer wurden durch Verdünnen mit Wasser noch 20 Grm. Nitroglycerin erhalten); das rohe Nitroglycerin wird in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis dieses nicht mehr Lackmus röthet, der Aether dann verdampft und das Nitroglycerin bis sein Gewicht constant bleibt im Wasserbade erwärmt (3). So wurden 184 Grm. gereinigtes Nitroglycerin erhalten. Dieses ist eine hellgelbe ölartige Flüssigkeit, von 1,595 bis 1,600 spec. Gew. bei 15; bei 160° zersetzt es sich unter Entwickelung röthlicher Dämpfe, bei höherer Temperatur explodirt es unter Zerschmetterung des Gefäfses oder entzündet es sich ohne Explosion; durch den Schlag wird es gleichfalls unter Detonation zersetzt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 450. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 38; Pharm. Centr. 1855, 570. — (3) G. Merck (N. Jahrb. Pharm. IV, 137) beschrieb eine heftige Explosion von Nitroglycerin, dessen ätherische Lösung einer jedenfalls 100° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt worden war.

Gut gereinigtes Nitroglycerin liefs sich jahrelang ohne Zersetzung aufbewahren. In ätherischer Lösung wird es durch Schwefelwasserstoff unter reichlicher Abscheidung von Schwefel zersetzt. Nitroglycerin.

Berthelot und Luca (1) haben die Resultate von Versuchen über die Einwirkung der Chlor- und der Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin vorläufig mitgetheilt. Dreifach- und Fünffach-Chlorphosphor wirken in ähnlicher Weise auf das Glycerin ein (PCl_5 jedoch noch mit gröfserer Heftigkeit als PCl_3); als Hauptproduct bildet sich Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2$ (2) nebst einer gewissen Menge Chlorhydrin $C_6H_7ClO_4$ (3) und Epichlorhydrin (4). Die entsprechenden Bromverbindungen des Phosphors wirken schwächer auf das Glycerin ein; es wird dabei hauptsächlich *Dibromhydrin* $C_6H_6Br_2O_2$ gebildet, welches durch Destillation getrennt werden kann und dann eine neutrale, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche, eigenthümlich und dem Dichlorhydrin ähnlich riechende, bei 219° siedende Flüssigkeit von 2,11 spec. Gew. bei 10° darstellt. Einwirkung von Chlor- u. Bromphosphor auf Glycerin.

Das Glycerin wurde bereits seit längerer Zeit als ein den Alkoholen vergleichbarer Körper, die Fette als den Aetherarten analoge Substanzen betrachtet. Die neueren Untersuchungen über die durch Einwirkung von Säuren auf das Glycerin entstehenden Verbindungen (5) haben zu Constitution des Glycerins.

(1) Cimento II, 295. — (2) Jahresber. f. 1854, 449. — (3) Jahresber. f. 1853, 455. — (4) *Epichlorhydrin* nannte Berthelot (Ann. ch. phys. [3] XLI, 299) einen Körper, welchen er erhielt durch 72stündiges Erhitzen von Dichlorhydrin mit überschüssigem salzs. Gas in einem zugeschmolzenen Kolben auf 100°, Sättigen der Säure mit Kali und Destilliren, oder durch Auflösen von Dichlorhydrin in dem 15- bis 20fachen Gewicht rauchender Salzsäure, 15stündiges Erhitzen der Lösung auf 100°, Neutralisiren mit Kalk und Destilliren. Es ist ein farbloses, bei 120 bis 130° siedendes Oel, von 1,2 bis 1,3 spec. Gew.; Berthelot glaubt, dafs seine Zusammensetzung $C_6H_5ClO_2$ sei. — (5) Jahresber. f. 1853, 451 ff.; f. 1854, 448 ff.

Constitution des Glycerins.

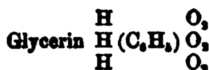
weiteren Betrachtungen über die Constitution des ersteren Körpers Anlafs gegeben. Berthelot selbst, welcher erkannt hatte, dafs das Glycerin mit Säuren nach drei verschiedenen Verhältnissen unter Elimination der Elemente des Wassers Verbindungen eingehen kann (1), hatte damit das Glycerin als einen mehrsäurigen Alkohol (eine Alkoholart, in welcher mehrere Aeq. Wasserstoff der Vertretung durch säurebildende Radicale fähig sind) characterisirt (2).

Gerhardt (3) sprach die Ansicht aus, dafs das Glycerin, ähnlich den zweibasischen Säuren, auf 2 At. Wasser ($2\,H_2O_2$) als Typus zu beziehen sei, in der Art aber, dafs die in ihm enthaltene Atomgruppe $C_6H_5O_2$, welche als Glyceryl bezeichnet werden könne, 1 Aeq. Wasserstoff vertrete; dann sind in dem Glycerin noch 3 Aeq. vertretbaren Wasserstoffes enthalten. Diese Betrachtungsweise wird verdeutlicht durch die Formeln :

2 At. Wasser	$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}$	Acetin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)O\\H\quad O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)O\\H\quad O\end{matrix}\right\}$
Glycerin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)O\\H\quad O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}$	Diacetin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)O\\H\quad O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)O\\(C_4H_3O_2)O\end{matrix}\right\}$
Chlorhydrin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)O\\H\quad O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	Triacetin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)O\\(C_4H_3O_2)O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)O\\(C_4H_3O_2)O\end{matrix}\right\}$
Dichlorhydrin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)\\Cl\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	Benzochlorhydrin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)\\Cl\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)O\\H\quad O\end{matrix}\right\}$
Epichlorhydrin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)\\Cl\end{matrix}\right\}$		

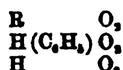
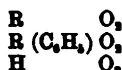
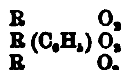
A. Wurtz (4) bezieht das Glycerin auf $3\,H_2O_2$ als Typus, unter der Voraussetzung, die Gruppe C_6H_5 vertrete 3 Aeq. Wasserstoff (5); es sind dann in dem Glycerin gleichfalls noch 3 Aeq. durch Säureradicale (R) vertretbaren Wasserstoffes enthalten :

(1) Jahresber. f. 1854, 450. — (2) Berthelot sprach seine Ansicht (Ann. ch. phys. [3] XLI, 319) in der Art aus, dafs sich das Glycerin im Vergleich zu dem gewöhnlichen Alkohol in ähnlicher Weise verhalte, wie die dreibasische Phosphorsäure im Vergleich zu der Salpetersäure. — (3) Traité de chim. organ. III, 948. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 492. — (5) Diese dreibasische Atomgruppe C_6H_5 wäre isomer mit der als Allyl oder Propylenyl bezeichneten einbasischen (vgl. S. 616 ff.).

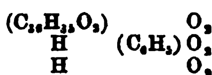



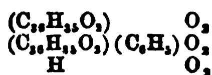
Constitution des Glycerins.

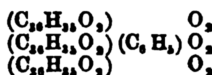
und drei Reihen ätherartiger Verbindungen sind möglich :

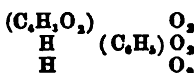




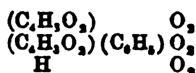
welchen beispielsweise folgende Verbindungen angehören :

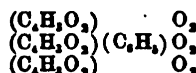

Monostearin

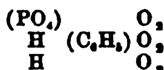

Distearin

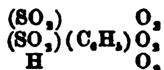

Tristearin

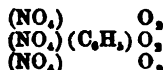

Acetin

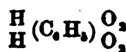

Diacetin


Triacetin


2bas. Phosphorglycerins.


1bas. Schwefelglycerins.


Trinitroglycerin


Chlorhydrin


Dichlorhydrin


Trichlorhydrin

Die Chlorverbindungen, und das nach dieser Ansicht als $\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2) \\ H \\ \end{matrix}(C_6H_5)\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$ Cl zu betrachtende Benzochlorhydrin, leitet Wurtz in entsprechender Weise von dem Glycerin ab, wie das Chloräthyl $\begin{matrix}(C_4H_5)\\Cl\end{matrix}$ von dem Alkohol $H(C_4H_5)O_2$, durch Einführen von Cl an die Stelle von $H.O_2$. — Bezüglich der von Berthelot und Luca (1) untersuchten Einwirkung des Jodphosphors auf das Glycerin glaubt Wurtz, dafs sich hierbei zuerst Trijodhydrin bilde, welches zu Jodpropylenyl (2) und freiem Jod zerfalle ($C_6H_5J_3 = C_6H_5J + 2J$); er denkt sich die Einwirkung vor sich gehend entsprechend der Gleichung



$$C_6H_8O_6 + 2PJ_3 = C_6H_5J + 2J + 2PO_3 + 3JH.$$

(1) Jahresber. f. 1854, 451 f. — (2) C_6H_5J, im vorhergehenden Jahresbericht als Jodpropylen bezeichnet.

Constitution des Glycerins.

Berthelot und Luca (1), welche für die bei ihren Versuchen beobachtete Einwirkung die Erklärung



$$2\,C_6H_8O_6 + PJ_2 = C_6H_5J + 4HO + J + (C_6H_8O_6 + PO_3 - HO)$$

gegeben hatten, erinnern gegen die Auffassungsweise von Wurtz, dafs nicht der sechste Theil, sondern die Hälfte des im angewendeten Jodphosphor enthaltenen Jods in der Form von Jodpropylenyl erhalten wird; dafs sich bei der Einwirkung nachgewiesener Mafsen auch Wasser bildet, und dafs sie nicht den Jodphosphor PJ_3 sondern PJ_2 bei ihren Versuchen angewendet hatten. Sie haben übrigens auch Versuche angestellt über die Einwirkung von PJ_3 auf Glycerin; diese Einwirkung geht stürmischer und weniger regelmäfsig vor sich als die von PJ_2, giebt übrigens fast dieselben Producte, wenn auch in anderem Verhältnifs. 100 Th. PJ_3 und 100 Th. Glycerin gaben 40 bis 46 Th. Jodpropylenyl und 13 bis 14 Th. Wasser; der dritte Theil des in PJ_3 enthaltenen Jods geht also in Jodpropylenyl über, und die Einwirkung läfst sich ausdrücken durch die Gleichung:



$$2\,C_6H_8O_6 + PJ_3 = C_6H_5J + 6HO + 2J + (C_6H_8O_6 + PO_3 - 3HO).$$

Die hier stattfindende Einwirkung läfst sich auch nach Wurtz' Betrachtungsweise auffassen. Zur Darstellung von Jodpropylenyl ist die Behandlung des Glycerins mit PJ_2 vortheilhafter als die mit PJ_3.

Kohlenwasserstoffe; flüchtige Oele. Paraffin.

Filipuzzi (2) untersuchte Paraffin, welches von White, Young u. Comp. in Glasgow durch Destillation eines bituminösen Schiefers dargestellt war. Es war weifs, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, von 0,861 spec. Gew. bei 15°, bei 55° schmelzend; bei fractionirten Kry-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 350. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 425; im Ausz. Cimento II, 449; J. pr. Chem. LXVIII, 60. Ueber die Litteratur bezüglich der fabrikmäfsigen Bereitung des Paraffins vgl. den Bericht über technische Chemie.

stallisation aus der alkoholischen Lösung ergab es Portionen von verschiedenem Schmelzpunct (45 bis 58°), welche sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthielten. Mit Salpetersäure behandelt bildete es Bernsteinsäure und Buttersäure (1). Paraffin.

Naphtalin und davon sich Ableitendes.

J. Otto (2) empfiehlt zur Sublimation des Naphtalins, etwa ½ Pfund rohes Naphtalin in eine grofse Porcellanschale zu geben, einen Bogen Fliefspapier darüber zu kleben oder zu drehen, und die Schale auf das Sandbad zu stellen, wo sie sich nach einigen Stunden mit blendend weifsen Blättern von Naphtalin erfüllt findet; dieses Sublimat wird nach dem Erkalten herausgenommen und die Operation wiederholt, wobei man zweckmäfsig den in der Schale befindlichen Kuchen von Naphtalin mit einigen Scheiben Fliefspapier bedeckt, welche das Oel einsaugen. Die bei wiederholten Operationen zuletzt sich ergebenden Sublimate sind gelblich.

Erhitzt man, nach L. Dusart (3), Nitronaphtalin, $C_{20}H_7NO_4$, mit einem dicken Brei von 2 Th. Kali, in möglichst wenig Wasser gelöst, und 1 Th. frisch gelöschtem Kalk 6 Stunden lang im Wasserbade, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so wird ersteres vollkommen zersetzt, unter röthlicher Färbung der Masse und Bildung eines Körpers von der Formel $C_{16}H_7NO_4$, welchen Dusart *Nitrophtalin* nennt und als das Substitutionsproduct eines mit dem Cinnamen isomeren Kohlenwasserstoffs betrachtet. Zu seiner Gewinnung vertheilt man die Masse in viel Wasser, zieht nach dem Absetzen des unlöslichen Products und des Kalks die überstehende alkalische Flüssigkeit, die eine stark gelb färbende Säure enthält, mit einem Heber ab, und wascht so lange mit Wasser, als sich dieses noch färbt. Der ungelöst bleibende Theil wird zur Entziehung des Kalks mit verdünnter Salzsäure behandelt und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 608. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 383; J. pr. Chem. LXIV, 516. — (3) In der S. 556 angef. Abhandl.

Naphtalin und davon sich Ableitendes.

auf einem Filter gewaschen, bis die Säure entfernt ist. Er enthält dann das Nitrophtalin, dem eine braunfärbende Substanz beigemengt ist, welche letztere nur durch Destillation in einem Strom von Wasserdampf von ersterem zu trennen ist. Das Nitrophtalin destillirt hierbei langsam über und verdichtet sich in ölartigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tröpfchen. Destillirt man über freiem Feuer, so ist das Product weniger rein, und man mufs die Operation beendigen, wenn röthliche Dämpfe auftreten. Das reine Nitrophtalin ist strohgelb, geschmacklos, schwach aromatisch riechend. Es schmilzt bei 48°, fängt bei 290° an zu sieden und verflüchtigt sich zwischen 300° und 320° unter Rücklassung von nur wenig Kohle. Es ist leicht löslich in Aether und Steinkohlentheeröl, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in heifsem und daraus in langen Nadeln krystallisirend; es löst sich nur wenig in heifsem Wasser. Concentrirte Kalilauge zersetzt es in der Wärme unter Bildung einer gelben Säure; Kalk und Baryt wirken ähnlich, aber schwächer. — Erhitzt man das Nitrophtalin trocken und innig gemengt mit einem grofsen Ueberschufs an Kalk, so entwickelt sich, neben viel Ammoniak, ein riechendes Oel, und die Retortenwände bekleiden sich gleichzeitig mit langen gelben Nadeln, welche sich (wie das von Laurent durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk erhaltene Naphtase) in Schwefelsäure mit schön veilchenblauer Farbe lösen. Die ölartige Substanz giebt in ihrer wässerigen Lösung mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen indigblauen Niederschlag, der durch Alkalien roth wird. — Schwefelsäure löst das Nitrophtalin mit rother Farbe. Durch Einwirkung von Schwefelammonium entsteht eine organische Base, das *Phtalidin*, $C_{16}H_9N$ (vgl. S. 556 f.).

Die schon S. 631 erwähnte gelbe Säure, welche sich durch secundäre Wirkung des Alkalis auf das Nitrophtalin bildet, nennt Dusart *Nitrophtalinsäure*. Man erhält sie am besten durch Erhitzen von 1 Th. Nitrophtalin mit 2 Th. Kali und 1 Th. Kalk, nicht über 100°. Die wässerige Lö-

sung wird mit Salzsäure übersättigt, und die sich abscheidenden gelben Flocken der Säure, nach dem Waschen und Trocknen, aus einer Mischung von 1 Th. Wasser und 2 Th. 36grädigem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet dann kleine, sternförmig gruppirte, goldgelbe Nadeln. Sie ist geruchlos, nicht flüchtig, wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Ihre Analyse entsprach der Formel $C_{32}H_{14}N_2O_{10}$; ihr Aequivalent ist indessen nicht festgestellt. Das sehr leicht lösliche, stark tingirende Kalisalz krystallisirt in kleinen röthlichgelben warzigen Krystallen; das Ammoniaksalz wird durch salpeters. Silberoxyd roth, durch essigs. Bleioxyd orangegelb, durch Kalk und Baryt gelb und durch Kupferoxydsalze grünlichgelb gefällt. Das Bleisalz explodirt beim Erhitzen oder beim Auftröpfeln von concentrirter Schwefelsäure. Naphtalin und davon sich Ableitendes.

Chrysen; Pyren. Bei Untersuchung der bei viel höherer Temperatur als das s. g. »todte Oel« übergehenden Producte des Steinkohlentheers erhielt C. G. Williams (1) eine feste, von Laurent als ein Gemenge von Pyren und Chrysen betrachtete Substanz, die, anfangs glänzend gelb, am Licht eine braune Färbung annahm. In Aether löste sich der gröfsere Theil unter Rücklassung eines gelben Pulvers von unreinem Chrysen, welchem nur durch lange Behandlung mit Aether die anhängende braune ölartige Materie entzogen werden konnte. Erst durch Auflösen in siedender Steinkohlentheer-Naphta und Krystallisirenlassen wurde das Chrysen in glänzenden gelben Flittern erhalten, deren Analyse den Kohlenstoff und Wasserstoff, übereinstimmend mit Laurent, im Atomverhältnifs $C_{12}H_4$ (gef. 94,63 pC. Kohlenstoff und 5,37 pC. Wasserstoff) ergab. Die daraus erhaltene Nitroverbindung, durch deren Analyse das Aequivalent festgestellt werden kann, ist glänzend gelb. — Pyren war nur in äufserst geringer Menge aufzufinden.

(1) Chem. Gaz. 1855, 405; J. pr. Chem. LXVII, 248.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}.

A. H. Church (1) hat die Siedepuncte mehrerer Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} genauer bestimmt. Er fand für *Benzol* $C_{12}H_6$ (aus Benzoësäure dargestellt, und aus Steinkohlentheer erhalten und durch wiederholte Krystallisation gereinigt) 80°,8; für *Toluol* $C_{14}H_8$ (aus Toluylsäure dargestellt und aus Steinkohlentheer erhalten) 103°,7; für *Xylol* $C_{16}H_{10}$ (aus Steinkohlentheer und aus rohem Holzgeist erhalten) 126°,2; für *Cumol* $C_{18}H_{12}$ (aus Cuminsäure dargestellt und aus Steinkohlentheer erhalten) 148°,4; für *Cymol* $C_{20}H_{14}$ (aus Kümmelöl oder aus Steinkohlentheer erhalten) 170°,7. Die Siedepuncte gelten für 760mm Barometerstand; die in dieser Reihe dem Mehrgehalt an C_2H_2 entsprechende Siedepunctserhöhung ist durchschnittlich 22°,5. — Church bemerkt noch, dafs das Toluol sich bei der Destillation theilweise durch Oxydation verändert, wenn die Dämpfe in dem oberen Theil der Retorte eine höhere Temperatur als die der siedenden Flüssigkeit annehmen; bei 14 tägigem Digeriren von Toluol mit Natrium in verschlossenen Gefäfsen bilden sich zwei andere Substanzen, von 97° und von 112° Siedepunct. Bei der Destillation von Nelkensäure (deren Formel Church mit Gerhardt zu $C_{20}H_{12}O_4$ annimmt) mit überschüssigem Baryt bildet sich wahrscheinlich ein dem Cumol und dem Mesititol isomerer, bei etwa 142° siedender Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$. — Aus dem Toluol stellte Church *sulfotoluols*. Baryt $C_{14}H_7BaS_2O_6$ und *nitrosulfotoluols*. Baryt $C_{14}H_6(NO_4)BaS_2O_6$ dar; die Nitrosulfotoluolsäure, wie auch die entsprechenden von dem Benzol, Xylol und Cumol sich ableitenden Säuren, erhielt er durch Behandlung der Nitrosubstitutionsverbindungen (des Nitrotoluols u. s. w.) mit rauchender Schwefelsäure; die Nitrosulfocymolsäure stellte er (da das Nitrocymol $C_{20}H_{13}(NO_4)$ (2) noch nicht bekannt war) durch Auflösen von Sulfocymolsäure in rauchender Salpetersäure dar. Ueber

(1) Phil. Mag. [4] IX, 256; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 383; Pharm. Centr. 1855, 400. — (2) Vgl. S. 540 f.

die Salze dieser Nitrosulfosäuren giebt Church hier nur an, dafs sie bei dem Erhitzen abbrennen. Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}.

Speciellere Angaben hat Church (1) noch über das *Xylol* $C_{16}H_{10}$ und einige davon sich ableitende Substanzen mitgetheilt (2). Er erhielt aus dem leichten Steinkohlentheeröl nur eine geringe Menge reines, bei 126°,2 siedendes Xylol; aus 16 Unzen des aus rohem Holzgeist durch Zusatz von Wasser abgeschiedenen Oels erhielt er nach Cahours' Verfahren (3) etwa 1 Unze unreines, bei 126 bis 128° siedendes Xylol. Aus solchem unreinem Xylol bereitete er durch Auflösen in kalt gehaltener Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und nachherigen Zusatz von Wasser unreines *Nitroxylol* als eine gelbe ölige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, welche gehörig ausgewaschen sich bei dem Aufbewahren nicht zersetzt und weniger angenehm als Nitrobenzol riecht; er stellte daraus durch den bekannten Reductionsprocefs die Base dar, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren ihres oxals. Salzes und nachherige Abscheidung aus demselben durch Destillation mit Kalk reiner erhalten wurde. Das so erhaltene *Xylidin* wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Platinchlorid versetzt und über Schwefelsäure krystallisiren gelassen; es schied sich (nach dem Platingehalt der Krystalle beurtheilt) zuerst eine geringe Menge des Platindoppelsalzes von salzs. Cumidin in dünnen Nadeln, dann eine beträchtliche Menge des Doppelsalzes von salzs. Xylidin in sternförmig gruppirten kurzen gelben Nadeln, und zuletzt eine sehr kleine Menge des Doppelsalzes von salzs. Toluidin in orangefarbenen kurzen abgeplatteten Prismen aus. Durch Destillation des Xylidin-Doppelsalzes mit überschüssigem Aetznatron wurde das reine Xylidin $C_{16}H_{11}N$ als ein fast farb-

(1) Phil. Mag. [4] IX, 453; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 43; Pharm. Centr. 1855, 497. — (2) Frühere Angaben von Cahours über Xylol und Xylidin vgl. im Jahresber. f. 1850, 492. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 491 f.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}. loses, bei 213 bis 214° siedendes, Dahliapapier grünendes und geröthetes Lackmuspapier schwach bläuendes Oel erhalten, welches rasch den Sauerstoff der Luft absorbirt, sich dabei röthlich violett färbt und allmälig verharzt. Das oxals. und das schwefels. Salz dieser Base (nur diese Salze wurden dargestellt) reagiren sauer; das schwefels. Salz, dessen Säuregehalt der Formel $C_{16}H_{11}N$, HO, SO_3 entsprach, ist schwerlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber aus der Lösung in heifsem Wasser in langen farblosen Nadeln. — Reines Xylol wurde mittelst rauchender Salpetersäure zu Nitroxylol umgewandelt, und letzteres in rauchender Schwefelsäure gelöst; nach 3 Tagen wurde die Lösung (welche eine Stunde lang auf 100° erhitzt worden war) mit Wasser verdünnt, mit kohlens. Baryt gesättigt, und das Filtrat im Wasserbade fast zur Trockene eingedampft; der Rückstand, ein citrongelbes krystallinisches Pulver, war *nitrosulfoxylols.* Baryt $C_{16}H_8(NO_4)BaS_2O_6$. Als 1 Vol. reines Xylol mit 4 Vol. rauchender Schwefelsäure während 8 Tagen in Berührung gelassen wurde, fanden sich in dem theilweise noch ungelösten Xylol lange farblose büschelförmig vereinigte Nadeln von *Sulfoxylolsäure* (eine andere Menge derselben Säure war in der röthlichgelb gewordenen Schwefelsäure aufgelöst). Diese Säure reagirt stark sauer, schmeckt sauer und dann bitter, krystallisirt leicht aus ihrer Lösung in Xylol, ist leicht löslich in Wasser und in Schwefelsäure, zerfliefst rasch an der Luft, läfst sich im leeren Raum oder in Xyloldampf ohne Zersetzung schmelzen (sie krystallisirt dann bei dem Erkalten in Prismen), färbt sich aber über ihren Schmelzpunct erhitzt dunkel. Ihr Barytsalz krystallisirt in perlglänzenden Blättchen $C_{16}H_9BaS_2O_6$; seine wässerige Lösung wird bei dem Kochen nicht verändert.

Hilkenkamp (1) hat die Zersetzungsproducte des

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 86; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 344; Pharm. Centr. 1855, 619; Ann. ch. phys. [3] XLV, 344; Chem. Gaz. 1855, 461.

Nitrobenzols und des *Nitrotoluols* durch schwefligs. Ammoniak untersucht. Hinsichtlich der Einwirkung des schwefligs. Ammoniaks auf organische Nitroverbindungen ist bis jetzt wenig bekannt; Piria (1) hatte mittelst derselben aus dem Nitronaphtalin zwei isomere Säuren, die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure erhalten. — Zur Darstellung der zu der Untersuchung verwendeten Kohlenwasserstoffe nahm Hilkenkamp das käufliche s. g. Benzol (Steinkohlentheeröl), reinigte diese Flüssigkeit zunächst durch wiederholtes Schütteln derselben mit einem gleichen Volum stets erneuter verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Th. concentrirter Säure und 9 Th. Wasser), bis die Säure auch nach längerer Berührung mit der ölartigen Flüssigkeit farblos blieb, dann durch Schütteln mit einem gleichen Volum Aetzkalilauge von 1,07 spec. Gew. (eine einmalige Behandlung mit letzterer war meistens genügend); das auf diese Art wasserhell erhaltene Theeröl wurde mit Chlorcalcium zusammengebracht, wo sich ein violetter Körper abschied, und von diesem durch Destillation getrennt. Das Destillat war farblos, angenehm ätherisch riechend, und veränderte nun in Berührung mit Chlorcalcium sich nicht. Zur Isolirung der darin enthaltenen Bestandtheile wurde dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen, und diese Operation mit den (bei dem Steigen des Siedepuncts um je 2°,5 besonders aufgefangenen) Destillationsproducten sehr oft wiederholt. Bei diesen Operationen zeigte sich bei drei Temperaturen, 80 bis 85°, 107,5 bis 112°,5, und 137,5 bis 142°,5, ein annäherndes Constantbleiben des Siedepuncts; doch konnte nur aus dem zwischen 80 bis 85° Uebergegangenen durch oft wiederholte fractionirte Destillation ein Körper von ganz constantem Siedepunct (fast 81°), nämlich Benzol, erhalten werden. Zur Bereitung von Nitrobenzol wurde die zwischen 80 bis 85°, zu der von Nitrotoluol die zwischen 110 bis 112°,5, und zu der von Nitrocumol die zwi-

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}.

(1) Jahresber. f. 1850, 500.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}. schen 145 bis 150° siedende Flüssigkeit benutzt, und die Nitroverbindungen durch Eintragen der Kohlenwasserstoffe in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Waschen des Products mit Wasser dargestellt.

Für die Darstellung der bei Einwirkung von schwefligs. Ammoniak auf Nitrobenzol sich bildenden Producte fand Hilkenkamp folgendes Verfahren am Zweckmäfsigsten. 80 Grm. Nitrobenzol wurden mit 340 Grm. trockenem schwefligs. Ammoniak und 1 Liter wasserfreiem Weingeist in einen geräumigen Kolben gebracht, etwas festes kohlens. Ammoniak zugesetzt und das Ganze im Wasserbade während 8 bis 10 Stunden im Sieden erhalten; der Kolben war mit einem Kühlapparat verbunden, und das ammoniakhaltige Destillat wurde von Zeit zu Zeit zurückgegossen, noch ehe der Inhalt des Kolbens zu stofsen begann und saure Reaction annahm. (Zur Verhütung der letzteren ist der Zusatz von kohlens. Ammoniak nothwendig; ohne ihn wird die Flüssigkeit bald sauer, das wesentlichste Einwirkungsproduct wird unter Entwickelung von schwefliger Säure wieder zersetzt, und die alkoholische Lösung giebt dann bei dem Concentriren nur einen braunen Theer.) Nach beendeter Einwirkung (wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wurde) wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen, von dem nach 24 bis 48 Stunden vollständig abgeschiedenen schwefligs. Ammoniak abfiltrirt und das neutral reagirende Filtrat langsam zur öligen Consistenz eingedampft (auch hierbei mufs durch Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak die Flüssigkeit alkalisch erhalten werden, da sie sonst fast nur Krystalle von schwefligs. Ammoniak giebt). Die so erhaltene braunrothe ölige Flüssigkeit schied nach 48 Stunden eine grofse Menge feiner weicher Blättchen und eine geringere Menge feiner harter Nadeln aus. Erstere verschwanden vollständig bei dem Abfiltriren der Flüssigkeit und dem Auspressen des Filterrückstands zwischen Fliefspapier (sie schienen bei Einwirkung der Luft zu zerfliefsen und liefsen sich nicht

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}.

wieder gewinnen). Die nadelförmigen Krystalle wurden durch Waschen mit einer Mischung von Aether und wasserfreiem Weingeist gereinigt, und bildeten nun ein weifses krystallinisches Pulver, welches als ein Ammoniaksalz $C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12} = C_{12}H_6(NH_4)_2N_2S_4O_{12}$ (nach dem Trocknen im leeren Raume) erkannt wurde. Die darin enthaltene Säure bezeichnet Hilkenkamp als *Dithiobenzolsäure*; die Entstehung des Ammoniaksalzes dieser Säure erklärt er, unter der Voraussetzung, dafs ein Gehalt des Nitrobenzols an Dinitrobenzol seine Bildung veranlafst habe, durch die Gleichung:



$C_{12}H_4(NO_4)_2 + 12(NH_4O,SO_2) = C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12} + 8(NH_4O,SO_3) + 2NH_3$.

Er vermuthet, dafs die feinen Blättchen das aus dem Nitrobenzol $C_{12}H_5(NO_4)$ gebildete Einwirkungsproduct gewesen seien, dem wohl die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6$ zukomme. — Das dithiobenzols. Ammoniak ist sehr leicht löslich in Wasser und wässerigem Weingeist, schwer löslich in wasserfreiem Alkohol, unlöslich in Aether; es verkohlt bei dem Erhitzen unter Aufblähen und Entwickelung des Geruchs nach schwefliger Säure. Seine wässerige Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit anderen Salzen keine bemerkenswerthen Reactionen. Salzsäure und Schwefelsäure wirken, selbst concentrirt, auf dieses Salz in der Kälte nicht ein; bei dem Erhitzen entwickelt sich ein stechend riechendes Gas, aber keine schweflige Säure. Salpetersäure färbt schon in der Kälte die Lösung orangegelb, und verhält sich im Uebrigen wie die vorgenannten Säuren. Chlor bildet neben Spuren eines braunen harzigen Körpers eine reichliche Menge Chloranil. — Alle Salze der Dithiobenzolsäure sind leicht löslich; nur das Barytsalz wurde noch genauer untersucht. Es wird erhalten durch Eintragen des Ammoniaksalzes in kochendes Barytwasser und Siedenlassen der Flüssigkeit so lange sich Ammoniak entwickelt, Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure, Verdampfen des Filtrats bis zum Erscheinen krystallinischer Abscheidungen und langsames weiteres Ab-

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-4}.

dunsten, da das Salz nicht bei dem Abkühlen der Flüssigkeit weiter herauskrystallisirt; die so erhaltenen krystallinischen Krusten, durch Abfiltriren von der gelben Mutterlauge und durch Waschen mit Alkohol gereinigt, sind (im leeren Raume getrocknet) $C_{12}H_6Ba_2N_2S_4O_{12}$, weifs mit einem schwachen Stich ins Röthliche, unlöslich in wässerigem und wasserfreiem Alkohol sowie in Aether.

Zur Reduction des Nitrotoluols wurden 60 Grm. desselben mit 400 Grm. concentrirter Lösung von schwefligs. Ammoniak und 1 Liter wasserfreiem Alkohol nach Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak während 8 bis 10 Stunden unter Beobachtung der S. 638 erwähnten Vorsichtsmafsregeln im Sieden erhalten; die erkaltete und von den Ammoniaksalzen abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Zusatz von kohlens. Ammoniak concentrirt. Aus der rubinrothen, etwas schwerflüssigen Lösung schied sich eine reichliche Menge feiner, strahlenförmig gruppirter Blättchen ab, die durch wiederholtes Schlämmen in Aether (die ihnen noch anhaftende schwerere Mutterlauge setzte sich zuerst ab) farblos erhalten wurden. Die möglichst rasch getrockneten (weil mit Aether befeuchtet sich an der Luft langsam zersetzenden) Blättchen erwiesen sich als ein Ammoniaksalz $C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 = C_{14}H_8(NH_4)NS_2O_6$, dessen Säure Hilkenkamp als *Thiotoluolsäure* bezeichnet; diese Säure $C_{14}H_9NS_2O_6$ steht in derselben Beziehung zu dem Toluol $C_{14}H_8$, wie Piria's Thionaphtamsäure (1) $C_{20}H_9NS_2O_6$ zum Naphtalin $C_{20}H_8$. Ihr Ammoniaksalz verändert sich an trockener Luft nicht, zersetzt sich aber an feuchter Luft allmälig unter Röthung; bei dem Erhitzen schmilzt es, ehe es verkohlt, zu einer gelben Flüssigkeit; es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Die wässerige Lösung wird durch andere Salze im Allgemeinen nicht gefällt; Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure verändern sie selbst bei dem Kochen nicht merk-

(1) Jahresber. f. 1850, 505.

lich; Chlor scheidet darin schwere gelbe ölartige Tropfen aus, die den Geruch des Chloranils haben. — Thiotoluols. Kali $C_{14}H_8KNS_2O_6$ wird leicht erhalten durch Eintragen des Ammoniaksalzes in eine kochende Lösung von kohlens. Kali, Erhitzen bis kein Ammoniak mehr entweicht, Eindampfen zur Trockne im Wasserbad, Ausziehen des thiotoluols. Kali's aus dem Rückstand mittelst kochenden wasserfreien Weingeistes und Trocknen des beim Erkalten des heifs filtrirten Auszugs sich in kleinen Warzen ausscheidenden Salzes im leeren Raum. Es ist an der Luft beständiger als das Ammoniaksalz, schwerer löslich in Wasser und in Weingeist. — Das Natronsalz, in entsprechender Weise dargestellt, bildet kleine weifse warzenförmige Krystalle, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in wasserfreiem Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Barytsalz, ebenso wie der dithiobenzols. Baryt dargestellt, bildet weifse krystallinische Krusten.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}.

Die Nitroverbindung, welche aus dem bei 145 bis 150° siedenden, Cumol enthalten sollenden Gemenge von Kohlenwasserstoffen dargestellt war (vgl. S. 637 f.), war bei gleicher Behandlung mit schwefligs. Ammoniak, wie im Vorhergehenden angegeben wurde, selbst nach 8 tägigem Sieden noch nicht vollständig umgewandelt, sofern die alkoholische Flüssigkeit auch dann noch durch Wasser getrübt wurde. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich Blättchen von thiotoluols. Ammoniak ab, wonach in jenem Gemenge auch noch Toluol enthalten war; das Nitrocumol scheint durch schwefligs. Ammoniak nicht verändert zu werden, oder mindestens kein krystallinisches Product zu bilden.

Aus den von den Krystallen des dithiobenzols. und des thiotoluols. Ammoniaks getrennten braunen Mutterlaugen liefs sich durch Behandlung derselben mit Salzsäure ein der Naphtionsäure (1) entsprechender Körper nicht er-

(1) Jahresber. f. 1850, 501.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6}. halten; es konnten keine Krystalle abgeschieden werden, sondern es setzte sich nur eine sehr geringe Menge eines braunen Pulvers ab.

Das *Azobenzid* $C_{12}H_5N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$ krystallisirt nach Marignac (1) bei dem Abkühlen oder Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in orangerothen dünnen rhombischen Blättchen, einer monoklinometrischen Combination $0P . +P . -P . \infty P \infty . +P \infty . -2 P \infty$; es ist $+P : +P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 65°10'$, $-P : -P$ daselbst $= 75°39'$, $0P : +P = 101°0'$, $0P : -P = 118°59'$, $0P : \infty P \infty = 67°19'$.

Terpentinöl und isomere Oele. Flückiger (2) untersuchte das s. g. *Templinöl*. Das in einigen Gegenden der Schweiz aus den im August und September gesammelten Zapfen der Weifstanne (*Pinus picea* L.) nach dem Zerschlagen derselben durch Destillation mit Wasser dargestellte Oel ist klar, frisch bereitet farblos, nimmt bei längerem Aufbewahren einen Stich in's Grünlichgelbe an, riecht angenehm balsamisch, besitzt die Fähigkeit, Sauerstoff in den wirksamen Zustand überzuführen (vgl. S. 290f.), in hohem Grade, ergab das spec. Gew. 0,866 bei 5°, 0,862 bei 12°. An der Luft färbt es sich schwach grünlichgelb und verharzt es unter Sauerstoffabsorption und Annahme saurer Reaction ziemlich rasch. Das rohe Oel zeigt einen von 155 bis über 200° steigenden Siedepunct, der gröfste Theil desselben geht aber zwischen 173 und 177° über; diese Portion des Destillats zeigte, mittelst Chlorcalciums entwässert und nochmals rectificirt, den Siedepunct 172° ziemlich constant und 0,856 spec. Gew. bei 6°. Seine Zusammensetzung ist nach Brunner's Analysen die des Terpentinöls, $C_{20}H_{16}$. Durch Kalihydrat wird das rohe Oel gebräunt und bei der Destillation bleibt

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 89. — (2) Mittheilungen der Berner naturforschenden Gesellsch., Juni 1855; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 1; im Ausz. mit Bemerkungen von Berthelot J. pharm. [3] XXIX, 88; Chem. Centr. 1856, 138.

das Kali als dunkele schmierige stechend riechende Masse zurück; das Destillat ergab nach dem Entwässern und Rectificiren den Siedepunct von 168 bis 173° steigend, das spec. Gew. 0,859 bei 6°, und roch nur schwach. Die Ausdehnung des Templinöls zwischen 30 und 130° wurde von der des Terpentinöls nicht wesentlich verschieden gefunden; auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Oele stimmen überein, wie auch der Brechungsexponent (nach Delffs' Bestimmung 1,4671 für Templinöl, 1,4637 für französisches Terpentinöl). Die Einwirkung des Templinöls auf das polarisirte Licht wurde von Berthelot untersucht; in einer 100 Millimeter dicken Schichte dreht das rohe Oel die Polarisationsebene für die Uebergangsfarbe um 85°,2, für den rothen Strahl um 65°,8 nach links; das bei der Rectification des rohen Oels unter 173° Uebergehende dreht die Polarisationsebene für die Uebergangsfarbe um 92°,5 nach links. Terpentinöl und isomere Oele.

Das Templinöl, mit ¼ gewöhnlicher Salpetersäure und ⅛ Weingeist gemischt und öfters geschüttelt, bildet Terpin (s. g. Terpentinölhydrat oder Terpentincampher $C_{20}H_{22}O_6$); doch dauert es bei ihm, wie auch bei amerikanischem Terpentinöl, Sabina- und Wachholderöl viel länger (4 bis 6 Monate) bis sich Krystalle bilden, als bei französischem Terpentinöl, Citron- und Rosmarinöl, wo die Krystallbildung schon nach wenigen Tagen beginnt (doch verhält sich auch dasselbe Oel unter scheinbar gleichen Umständen oft in verschiedener Weise); ein Zusatz von etwa dem gleichen Volum Wasser zu der Mischung von Oel, Weingeist und Salpetersäure leitet bei allen Oelen die Bildung der krystallisirten Substanz rasch ein. Die Form der aus Templinöl erhaltenen krystallisirten Verbindung fand Flückiger mit der früher (1) an Terpinkrystallen beobachteten im Wesentlichen übereinstimmend. — Erstere, aus dem Templinöl entstehende Verbindung schmilzt bei 118° und erstarrt dann

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 728.

Terpentinöl und isomere Oele. blätterig; sie siedet bei 250° und sublimirt zu langen Spiefsen und Nadeln. Sie löst sich in 11,12 Th. kochenden Wassers und krystallisirt aus dieser Lösung in kurzen trüben zerbrechlichen Prismen; sie löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform (aus letzterer Lösung krystallisirt sie bei dem Erkalten in langen feinen Nadeln). Sie löst sich reichlich in rauchender und in gewöhnlicher Schwefelsäure zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die auch in der Kälte bald schweflige Säure entwickelt, durch Wasser dann nur wenig getrübt wird, und aus welcher nicht wieder Templinöl dargestellt werden kann (auch bei Destillation jener Verbindung mit Chlorzink erhält man kein Templinöl); sie löst sich reichlich in gewöhnlicher Salpetersäure (Wasser scheidet sie wieder ab) und bei dem Erwärmen der Lösung tritt zuerst Ausscheidung einer dunkelgefärbten öligen Schichte, dann heftige explosionsartige Einwirkung ein; sie wird durch Salzsäure nicht verändert.

Wesentlich unterscheidet sich das Templinöl von dem Terpentinöl und dem Citronöl, welche mit Chlorwasserstoff leicht krystallisirbare Verbindungen (ersteres $C_{20}H_{16}$, HCl, letzteres $C_{20}H_{16}$, 2 HCl) bilden, durch sein Verhalten zu dieser Säure. Es absorbirt ohne beträchtliche Temperaturerhöhung Chlorwasserstoffgas, unter starker Bräunung und Bildung eines schmierigen Absatzes. Aus dem bei — 10° vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigten Oel scheidet sich bei monatelangem Stehen Nichts Krystallinisches ab; die Flüssigkeit, welche keine bestimmte Verbindung des Oels mit Chlorwasserstoff ist, giebt bei Digeriren mit Kalk und Destillation ein bei 196 bis 200° übergehendes Oel von 0,916 spec. Gew., welches ärmer an Chlorwasserstoff ist, und bei öfterer Wiederholung dieses Verfahrens erhält man wieder chlorwasserstofffreies Templinöl mit seinen ursprünglichen Eigenschaften. Aus dem mit Chlorwasserstoff gesättigten Templinöl erhielt Berthelot durch Behandlung

mit rauchender Salpetersäure (1) eine geringe Menge (etwa 2 pC.) einer krystallisirbaren Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl, deren Einwirkung auf das polarisirte Licht sich nach Richtung und Gröfse ebenso ergab, wie die der festen Chlorwasserstoffverbindung des Oels von *Pinus maritima* (2). — Die Lösungen der Oele $C_{20}H_{16}$ in Alkohol verhalten sich nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff anders; das Terpentinöl giebt wenig von der Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich erst bei dem Verdunsten zeigt; das Citronöl erstarrt bald zu einem Brei der Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl, und ebenso verhält sich das Templinöl (375 Grm. des letzteren, gemischt mit 120 Grm. wasserfreiem Weingeist, gaben 315 Grm. der Verbindung). — Die aus Templinöl erhaltene krystallisirbare Verbindung verhält sich wie die aus Citronöl dargestellte; sie schmilzt bei 55°, erstarrt strahlig-krystallinisch, ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, ist unlöslich in Wasser und in kaltem Weingeist, krystallisirt aus heifs gesättigten weingeistigen Lösungen in lockeren Blättchen (manchmal scheidet sie sich auch als ölige, nicht wieder krystallisirende Flüssigkeit aus), löst sich in flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelsäure und in Salpetersäure in der Wärme (die Lösungen scheiden auf Zusatz von Wasser die Verbindung wider aus, bei stärkerem Erhitzen der Lösungen tritt Zersetzung ein). — Sabinaöl und Wachholderöl gaben direct keine feste Chlorwasserstoffverbindung. Terpentinöl und isomere Oele.

Die durch trockene Destillation erhaltenen, mit dem Terpentinöl isomeren Oele, z. B. das Caoutchin, Bernsteinöl,

(1) Berthelot fand schon früher (Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 225), dafs sich mittelst rauchender Salpetersäure kleine Mengen der krystallisirbaren Verbindungen von Chlorwasserstoff und Terpentinöl oder mit diesem isomeren Oelen von flüssigen Verbindungen trennen lassen; behandelt man eine Mischung solcher Verbindungen in einer tubulirten Retorte mit jener Säure, so werden die flüssigen Verbindungen unter lebhafter Einwirkung zerstört, und die feste Verbindung sublimirt unverändert. — (2) Jahresber. f. 1853, 519.

Terpentinöl und isomere Oele. Steinöl und auch Colophen und Metaterebenten, unterscheiden sich von dem Terpentinöl, Templinöl, Citronöl u. a. dadurch, dafs sie weder durch Aufnahme der Elemente des Wassers krystallisirbare Verbindungen (s. g. Terpin), noch feste Chlorwasserstoffverbindungen bilden. Bolley (1) hatte vorgeschlagen, das Steinöl in der Art auf einen Zusatz von Terpentinöl zu prüfen, dafs man es mit Chlorwasserstoffgas sättigt und zusieht, ob sich eine feste Chlorwasserstoffverbindung bildet. Flückiger findet, da eine Verfälschung mittelst Templinöl sich auf diese Art nicht nachweisen liefse, es zweckmäfsiger, dem auf einen Zusatz von Templin- oder Terpentinöl zu prüfenden Steinöl (oder auch Bernsteinöl) sein halbes Volum an einer Mischung von 1 Th. gewöhnlichem Weingeist, 2 Th. Salpetersäure und 2 Th. Wasser zuzusetzen und öfters zu schütteln, wo bei Anwesenheit eines solchen (wenn auch nur 2 bis 3 pC. betragenden) Zusatzes nach 2 bis 3 Tagen sich Krystalle der Verbindung $C_{20}H_{22}O_6$ (Terpin) bilden.

Templinöl, in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt, wie es von Deville (2) für Terpentinöl geschehen war, wird dadurch weniger verändert als das letztere Oel. Bei allmäligem Zusatz von Schwefelsäure zu Templinöl scheiden sich schwarze Flocken ab, ohne dafs sich schweflige Säure entwickelte; die von der pechartigen Ausscheidung getrennte Flüssigkeit war braunroth und dünnflüssig; bei dem Erwärmen entfärbte sie sich; sie begann gegen 170° zu sieden, ging bis 186° etwa zur Hälfte über, zeigte dann einen bis etwa 280° steigenden Siedepunct und hinterliefs einen zähen braunen, in Weingeist unlöslichen Syrup von widerlichem Geruch und 1,037 spec. Gew. bei 4°; Flückiger bezeichnet diesen syrupartigen Körper, um an seine Aehnlichkeit mit Berthelot's Metaterebenten (3) zu erinnern, als *Metatemplen*. Das bis 186° Uebergegangene kochte bei

(1) Schweiz. Gewerbebl., März 1853. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXV, 37; Berzelius' Jahresber. XXI, 336. — (3) Jahresber. f. 1853, 523.

170 bis 175° und unterschied sich nicht wesentlich vom Templinöl selbst. Das über 186° Uebergegangene liefs sich meistens zwischen 175 bis 185° überdestilliren; es scheint eine eigenthümliche Modification des Templinöls zu sein und liefert kein Terpin. Terpentinöl und isomere Oele.

Flückiger bespricht noch die Beziehungen des Templinöls zu einigen der mit ihm isomeren Oele, unter welchen es in Beziehung auf Abstammung dem Terpentinöl am nächsten steht, in Beziehung auf Geruch, Siedepunct und Verhalten zu Chlorwasserstoff dem Citronöl, in Beziehung auf Geruch, Siedepunct und spec. Gew. dem Isoterebenten (1), während es sich von diesen Oelen durch seine Einwirkung auf das polarisirte Licht erheblich unterscheidet.

Anknüpfend an die oben (S. 646) erwähnten Vorschläge, die Bildung fester Verbindungen des Terpentinöls und ähnlicher Oele mit den Elementen des Wassers oder mit Chlorwasserstoff zur Erkennung der Anwesenheit ersterer Oele zu benutzen, hat Berthelot (2) seine Erfahrungen darüber zusammengestellt, wie sich Beimengungen solcher flüchtiger Oele zu anderen erkennen lassen. Die Entstehung der krystallisirenden Verbindung, welche sich bei Einwirkung von Salpetersäure und Weingeist auf ein solches Oel bilden kann, läfst das Terpentinöl als Beimischung zu solchen Oelen (dem Steinkohlentheeröl z. B.) erkennen, welche mit ihm nicht isomer sind. Die Bildung der krystallisirenden Chlorwasserstoffverbindung $C_{20}H_{16}$, HCl ist characteristisch für das Terpentinöl, läfst sich indefs, wenn das Terpentinöl anderen Oelen zugemischt ist, nicht mit Sicherheit erhalten; bezüglich Berthelot's Erfahrungen in dieser Beziehung müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Eine Beimischung von Terpentinöl zu einem Theeröl läfst sich daran erkennen, dafs die Flüssigkeit die Polarisationsebene des Lichtes dreht.

(1) Jahresber. f. 1853, 523. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 450; Chem. Centr. 1856, 132; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 389.

Terpentinöl und isomere Oele. Bezüglich der s. g. Hydrate des Terpentinöls hat Berthelot (1) Folgendes mitgetheilt. Das krystallisirbare Hydrat [Terpin; $C_{20}H_{22}O_6$ im krystallisirten, $C_{20}H_{20}O_4$ im getrockneten Zustand (2)] erhält man am raschesten und reichlichsten, wenn man nach Deville's Vorschrift 4 Vol. frisch destillirtes Terpentinöl, 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure in flachen Tellern stehen läfst. Eine Verdünnung der Salpetersäure mit einem gleichen Volum Wasser verhindert die Bildung jenes Hydrats nicht, wohl aber Verdünnung der Säure mit dem 4fachen Volum Wasser; in flachen Gefäfsen geht die Bildung rascher (nach 2 bis 8 Tagen) vor sich, als in tiefen; Einwirkung des Sonnenlichts scheint für die Bildung des krystallisirbaren Hydrats nicht wesentlich zu sein. Berthelot schliefst sich der Ansicht an, die Salpetersäure wirke bei der Bildung dieser Verbindung nur durch Contact, und er fand bestätigt, dafs die Säure sich hierbei nicht verändert; der Alkohol dient nur als Lösungsmittel, die Einwirkung der Säure und des Terpentinöls zu vermitteln, und kann durch andere Lösungsmittel (Holzgeist, Aceton, Essigäther u. a.) ersetzt werden. — Bei noch so langer Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol auf Terpentinöl wird das letztere doch niemals vollständig zu dem krystallinischen Hydrat umgewandelt; der sich nicht umwandelnde Theil verflüchtigt sich entweder (diefs nur, wenn mit kleinen Mengen Terpentinöl operirt und wenn Aceton oder Buttersäure an der Stelle des Alkohols als Lösungsmittel angewendet wurde) oder es bilden sich flüssige Verbindungen, die zuletzt verharzen. Der nach mehrwöchentlicher Einwirkung von den gebildeten Krystallen abgegossene und durch Wasser abgeschiedene flüssige Theil gab bei der Destillation zwischen 200 und 220° flüssige, die Polarisationsebene (wenn aus französischem Terpentinöl dargestellt) nach

(1) J. pharm. [3] XXIX, 28; Chem. Centr. 1856, 134. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 725; f. 1849, 447.

links drehende Producte, deren Zusammensetzung zwischen $C_{20}H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{20}O_4$ schwankte und die bei Einwirkung von Chlorwasserstoff fast vollständig, unter Ausscheidung von Wasser, zu der krystallinischen Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl wurden. Die flüssigen Verbindungen, welche sich zugleich mit dem krystallisirbaren Hydrat bilden, scheinen geradezu in letzteres übergehen zu können; aus der von dem krystallisirten Hydrat abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich nach der Neutralisation der Säure mittelst Kalk allmälig eine neue Menge Krystalle ab. Werden Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure in den oben angegebenen Verhältnissen in einem Kolben, welchen die Mischung vollständig erfüllt, luftdicht eingeschlossen, so tritt meistens auch nach monatelangem Stehen keine Bildung des krystallisirten Hydrats ein; aus dieser Flüssigkeit schied sich dann aber (schon nach einer Stunde) krystallisirtes Hydrat aus, wenn sie in offene Schalen gegossen, oder wenn sie in eine Glocke über Quecksilber gebracht und die Säure neutralisirt, oder wenn sie über Quecksilber zu Sauerstoff gebracht wurde (eine Absorption dieses Gases fand nicht statt), und in Berührung mit einmal gebildeten Krystallen schied jene Flüssigkeit fortwährend mehr von dieser Verbindung aus, wenn sie nun auch wieder luftdicht abgeschlossen wurde. Berthelot ist der Ansicht, die Contactwirkung der Salpetersäure lasse das Terpentinöl zuerst unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu einer flüssigen Verbindung werden, die mit dem Terpentinöl noch die Einwirkung auf das polarisirte Licht gemeinsam hat; in einer zweiten Phase gehe, auch ohne Mitwirkung der Salpetersäure, eine tiefer eingreifende Umsetzung und Umwandlung der flüssigen Verbindung in das feste, auf das polarisirte Licht nicht mehr einwirkende Hydrat vor sich. Manchmal, unter nicht näher erkannten Umständen, tritt die Umwandlung der flüssigen in die feste Verbindung nicht ein; einmal bildete eine Mischung von Terpentinöl, Salpetersäure und Alkohol, nachdem sie 3 Monate lang in einem luftdicht verschlos-

Terpentinöl und isomere Oele.

Terpentinöl und isomere Oele. senen Gefäfs eingeschlossen und dann der Luft dargeboten war, keine Krystalle; die aus der Mischung mittelst Wasser abgeschiedene ölartige Substanz ergab nach der Destillation die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$, sie drehte in einer 100 Millimeter dicken Schichte die Polarisationsebene für die Uebergangsfarbe um 42°,4. — Es existiren hiernach drei Verbindungen des Terpentinöls mit den Elementen des Wassers (Berthelot bezeichnet sie alle geradezu als Hydrate) : $C_{20}H_{20}O_4$, die krystallisirbare Verbindung (Terpin, welches noch 2 Aeq. Krystallisationswasser aufnehmen kann), und die damit isomere flüssige (nicht rein erhaltene); $C_{20}H_{18}O_2$, die so eben beschriebene flüssige Verbindung; $C_{20}H_{17}O$, die aus dem Terpin durch Einwirkung von Säuren entstehende Flüssigkeit (1). Diese verschiedenen Verbindungen geben sämmtlich bei Behandlung mit Chlorwasserstoffgas die krystallinische Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl, welche aus dem unveränderten Terpentinöl nur schwierig (2), aus dem Citronöl leicht erhalten wird; aus welcher Substanz dargestellt, zeigt diese krystallinische Verbindung stets dieselben Eigenschaften und giebt sie bei der Zersetzung mittelst Kali oder Wasser Terpinol $C_{20}H_{17}O$, welches bei Behandlung mit Chlorwasserstoffgas wieder die Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl und bei längerer Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol die krystallinische Verbindung $C_{20}H_{22}O_6$ bilden kann.

L. Svanberg und F. L. Ekman (3) fanden bei der Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl andere Resultate, als Cailliot (4) erhalten hatte. Als rectificirtes französisches Terpentinöl mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, so lange erhitzt wurde, als noch rothe Dämpfe entwichen, blieb im Rückstande ein

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 726. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 621. — (3) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9 in J. pr. Chem. LXVI, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 143. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 727.

rothgelbes sprödes Harz und eine saure gelbe Flüssigkeit. In dem harzartigen Rückstand fanden sie weder die Terephtalsäure noch die Terebenzinsäure, wohl aber verschiedene nicht genauer untersuchte Harze. Die saure gelbe Flüssigkeit dampften sie zu Syrupdicke ein, wobei sich reichlich Gas entwickelte, und verdünnten sie dann mit viel Wasser; es schied sich hierbei ein weifsgelber flockiger pechähnlicher Niederschlag aus, aus welchem sie Terephtalsäure und Terebenzinsäure vergeblich darzustellen versuchten, während sie eine andere Säure darin gefunden zu haben glauben; namentlich die Existenz der Terephtalsäure ziehen sie nach ihren Versuchen in Zweifel. Aus der von diesem pechähnlichen Niederschlag getrennten wässerigen Flüssigkeit erhielten sie die krystallisirbare Terpentinsäure oder Terebinsäure, und sie fanden für diese die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_8$ bestätigt. Letztere Säure bildet nach ihren Versuchen neutrale und saure Salze, z. B. ein saures nicht krystallisirbares Barytsalz (dargestellt durch Zusatz von kohlens. Baryt zur Säure, so lange Kohlensäure ausgetrieben wurde) und ein neutrales gleichfalls nicht krystallirendes Barytsalz (dargestellt durch Zusatz von Barytwasser zu dem sauren Salz und Ausfällen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure), ein krystallinisches saures Silbersalz $C_{14}H_9AgO_8$ (bereitet durch Fällen des sauren Barytsalzes mittelst salpeters. Silberoxyds) und ein unkrystallinisches neutrales Silbersalz $C_{14}H_8Ag_2O_8 + 2\,HO$ (nach dem Trocknen bei 100°; bereitet durch Fällen von salpeters. Silberoxyd mittelst des neutralen Barytsalzes). Auch aus der Mutterlauge von der Terebinsäure erhielten sie die Terebenzinsäure nicht, wohl aber fanden sie unter den Oxydationsproducten des Terpentinöls durch Salpetersäure die Oxalsäure; die Existenz der Terechrysinsäure lassen sie zweifelhaft.

Terpentinöl und isomere Oele.

Gerade in Beziehung auf die *Terephtalsäure* theilte indessen A. W. Hofmann (1) mit, dafs er bei genauer Be-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 209.

Terpentinöl und isomere Oele. folgung des von Cailliot angegebenen Verfahrens eine kleine Menge dieser unlöslichen Säure erhielt; das Baryt- und das Silbersalz derselben waren den entsprechenden Verbindungen der Insolinsäure (vgl. S. 482) sehr ähnlich und ihr Gehalt an Basis entsprach den Formeln $C_{16}H_4Ba_2O_8$ und $C_{16}H_4Ag_2O_8$. Hiernach existirt diese Säure allerdings mit der von Cailliot angegebenen Zusammensetzung.

Chautard (1) fand für die von Rabourdin (2) entdeckte, bei der trockenen Destillation der Terebinsäure sich bildende *Pyroterebinsäure* die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_4$, für die ihres Silbersalzes die Formel $C_{12}H_9AgO_4$ bestätigt. Er erhielt die reine Säure als eine farblose, bei 210° siedende ölartige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als Wasser und einem ähnlichen Geruch wie Buttersäure. Bei allmäligem Zusatz dieser Säure zu schmelzendem Kalihydrat zersetzt sie sich unter Wasserstoffentwickelung, entsprechend wie die ihr homologen Säuren (3), zu Essigsäure und Buttersäure.

Kreosot. Gorup-Besanez (4) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung des Kreosots. Er selbst hatte früher (5) für diese Substanz, wenn nach Reichenbach's Vorschrift aus Buchenholztheer bereitet, die Formel $C_{26}H_{16}O_4$ als die wahrscheinlichste betrachtet. Völckel (6) hatte die Ansicht ausgesprochen, solchem Kreosot seien noch andere, das Gelbwerden desselben beim Aufbewahren bewirkende Oele beigemischt, die durch längeres Kochen der Lösung des Kreosots in Aetzkali, bis das milchig übergehende, auch Kreosot enthaltende Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder klar wird, beseitigt werden können; für das so gereinigte Kreosot hatte er die Formel $C_{24}H_{14}O_5$ aufgestellt. Das von Gorup-Besanez analysirte Kreosot,

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 192; Pharm. Centr. 1855, 863. — (2) J. pharm. [3] VI, 185; Berzelius' Jahresber. XXV, 605. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 432 f. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 39; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 137; Pharm. Centr. 1855, 897. — (5) Jahresber. f. 1853, 542 ff. — (6) Daselbst, 540 ff.

welches nicht in dieser Weise behandelt worden war, erklärte Völckel (1) für nicht rein. Gorup-Besanez erhielt durch Auflösen von Kreosot in concentrirter Kalilauge und längeres (während 7 Tagen je 5 Stunden lang fortgesetztes) Kochen (2), bis die übergehende milchige Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Kalilösung klar wurde und auch nach längerem Stehen klar blieb, als Rückstand eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, welche mit verdünnter Schwefelsäure nicht ganz vollständig neutralisirt und destillirt wurde; das in der Vorlage unter milchigem Wasser sich ablagernde hellbraune Oel wurde rectificirt; das bei 200 bis 210° Uebergegangene erreichte bei wiederholter Rectification bald den Siedepunct 202°, und bei 202 bis 210° ging nun farbloses Kreosot über, welches nochmals mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet und dann rectificirt wurde. Das hierbei zwischen 202 und 210° Uebergegangene (etwa ¼ des ursprünglich angewendeten Kreosots betragend) war eine farblose, bei längerem Stehen an der Luft einen Stich in's Gelbliche annehmende, unangenehm aber reiner als das käufliche Kreosot riechende Flüssigkeit von 1,057 spec. Gew. bei 13°; es zeigte die früher von Gorup-Besanez am Kreosot beobachteten Eigenschaften, löste sich aber vollständig und leicht in verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure; seine Lösung in concentrirter Kalilauge färbte sich allmälig dunkler; seine Zusammensetzung war nicht die von Völckel gefundene, sondern entsprach der Formel $C_{24}H_{15}O_4$ (3). Als Kreosot.

(1) Jahresber. f. 1853, 547. — (2) Die am 3. bis 5. Tag übergehende milchige Flüssigkeit färbte sich manchmal an der Luft purpurviolett oder röthlich. — (3) Eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte und dann mit Wasser verdünnte Lösung dieses Präparats gab mit einer verdünnten und mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von einfachessigs. Bleioxyd einen Niederschlag, dessen Bleioxydgehalt (nach dem Trocknen bei 100°) der Formel $C_{24}H_{14}O_3$, PbO + 2 PbO entsprach. Gorup-Besanez fand indessen, daſs bei fractionirter Fällung die ersten Portionen des Niederschlags weniger Bleioxyd enthalten, als die späteren, und solche Bleioxydverbindungen überhaupt wechselnd zusammengesetzt und sich leicht verändernd sind.

Senföl und davon sich Ableitendes.

Ueber die künstliche Darstellung des Senföls vgl. S. 616 f. Nach Berthelot und Luca (1) bleibt die Lösung des bei Einwirkung von Ammoniak auf Senföl sich bildenden *Thiosinamins* $C_8H_8N_2S_2$ in siedendem Wasser nach dem Erkalten, selbst beim Stehen an der Luft in offenen Schalen, gewöhnlich übersättigt, und gesteht dann bei heftigem Umrühren zu einer krystallinischen Masse. Wird das Thiosinamin unter etwas Wasser geschmolzen, so bleibt es noch nach dem Erkalten längere Zeit zähflüssig; bei dem Schütteln wird es sogleich fest. Die Bildung regelmäfsiger Thiosinamin-Krystalle kann durch diese Umstände erschwert werden. Uebrigens fanden Berthelot und Luca für das aus natürlichem und für das aus künstlichem Senföl dargestellte Thiosinamin dieselbe Krystallform, welche sie als monoklinometrische (bald in Richtung der Hauptaxe, bald in Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildete) Combinationen $\infty P . \infty P \infty . 0P . + P \infty . + 2P \infty$ beschreiben, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,886 : 0,939, dem Winkel zwischen den geneigten Axen = 53°26′ und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 95°35′, $\infty P : 0P$ = 116°11′, $0P : + P \infty$ = 120°19′ (vgl. Schabus' abweichende Bestimmung im Jahresber. f. 1854, 599 f.).

Weltzien (2) hat Mittheilungen gemacht über das Jod-Thiosinäthylammonium. — Der Auffassung des Thiosinamins als der Schwefelcyanverbindung eines Ammoniummoleculs, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Allyl C_6H_5 ersetzt wäre, steht das chemische Verhalten des Thiosinamins entgegen, nach welchem es vielmehr als ein Ammoniakmolecül zu betrachten ist. Um einen Anhaltspunct für die Beurtheilung der Constitution des Thiosinamins zu gewinnen, untersuchte Weltzien die Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe. Wird eine alkoholische Lösung von

(1) In der S. 617 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 103; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 318; Pharm. Centr. 1855, 359.

Thiosinamin mit Jodäthyl erwärmt und dann abgedampft, so erhält man eine in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, weifse federartige, an der Luft sich unter Jodausscheidung bald gelb färbende Krystallisation von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_2S_2J$, jodwasserstoffs. Thiosinäthylamin (1) oder Jod-Thiosinäthylammonium. Weltzien betrachtet das Thiosinamin als ein Ammoniakmolecül, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Cyan, ein anderes durch Allylschwefelwasserstoff vertreten sei; das durch Einwirkung von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd auf Thiosinamin entstehende Sinamin $C_8H_6N_2$ betrachtet er gleichfalls als ein Ammoniakmolecül; bei dem Hinzutreten von Jodäthyl zu dem Thiosinamin entstehe die Jodverbindung eines Ammoniummolecüls, des Thiosinäthylammoniums : Senföl und davon sich Ableitendes.



$N\left\{\begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5, H_2S_2 \end{matrix}\right\}$ Thiosinamin

$N\left\{\begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$ Sinamin

$N\left\{\begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5, H_2S_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}J$ Jod-Thiosinäthylammonium

Das durch Einwirkung von Bleioxyd auf Senföl sich bildende Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, welches Gerhardt (2) als Diallylharnstoff oder als cyans. Diallylammoniumoxyd betrachtet hatte, betrachtet Weltzien als ein Ammoniakmolecül, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch $C_{14}H_{10}NO_2$ vertreten sei, und als zu dem (noch nicht dargestellten) isomeren cyans. Diallylammoniumoxyd in demselben Verhältnifs stehend, in welchem der Harnstoff zum cyans. Ammoniumoxyd steht.

Martens (3) hat, mit besonderer Bezugnahme auf die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 613 ff. besprochenen Untersuchungen von Fremy und Cloëz und von Farbstoffe. Verbreitetere Farbstoffe der Pflanzen.

(1) Das Thiosinäthylamin war schon früher von Hinterberger (Jahresber. f. 1852, 629 f.) durch Einwirkung von Aethylamin auf Senföl erhalten worden. — (2) Traité de chim. org. II, 405. — (3) Instit. 1855, 168.

Verbreitetere Farbstoffe der Pflanzen.

Filhol, Mittheilungen über die in den Pflanzen verbreiteteren Farbstoffe gemacht. Die Schlufsfolgerungen, zu welchen er gelangt, sind folgende. Alle Pflanzen bilden in den Zellen, welche in dem unter der Epidermis liegenden Parenchym befindlich sind, einen blafsgelben Saft, welcher durch Sauerstoffaufnahme, namentlich unter dem Einflufs von Alkalien und des Lichts, sich immer dunkler färbe. Der in diesem Safte enthaltene färbende Extractivstoff könne, indem er sich während der Vegetation verändere und durch Vereinigung mit fetten Substanzen unlöslich werde, die verschiedenen gelben Farben der Blätter und Blumen hervorbringen, welche Farben dann in den Pflanzen bei längerer Einwirkung von Licht und Sauerstoff in Roth übergehen können. Derselbe färbende Extractivstoff, welchen Martens *Xantheïn* nannte, finde sich in den Pflanzen gewöhnlich neben anderen Farbstoffen, namentlich zusammen mit dem blauen Farbstoff, welchen Marquart (1) als *Anthocyan*, Fremy und Cloëz (2) als *Cyanin* bezeichneten (Martens ist der Ansicht, dafs diese Benennungen sich auf eine und dieselbe Substanz beziehen), und letzterer gehe durch die Einwirkung der Alkalien, welche das Xantheïn gelb färben, in Grün über. Die blauen Farbstoffe seien in den Blumen gewöhnlich von gelben begleitet; letztere hingegen finden sich, da die blauen Farbstoffe leichter veränderlich sind oder sich manchmal gar nicht bilden, häufiger allein in den Pflanzen und herrschen im Allgemeinen darin vor.

Farbstoff aus den Artischocken.

Verdeil (3) theilte mit, dafs er aus den Artischocken und mehreren anderen Pflanzen aus der Familie der Synanthereen einen von dem Chlorophyll verschiedenen grünen Farbstoff dargestellt habe, welcher sich dem von Persoz (4) untersuchten grünen Farbstoff aus China ähnlich verhalte.

(1) Berzelius' Jahresber. XVI, 259. — (2) Jahresber. f. 1854, 613. — (3) Compt. rend. XLI, 588; Instit. 1855, 365; J. pr. Chem. LXVII, 254. — (4) Jahresber. f. 1852, 826.

Derselbe bilde sich durch gleichzeitige Einwirkung von Luft, Ammoniak und Wasser auf die zerkleinerten Pflanzen oder namentlich auf die Blüthen. Aus den letzteren lasse sich leicht ein weifses Satzmehl abscheiden, welches fast allen Farbstoff enthalte, der dann bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak und Luft grün werde; dieselbe grüne Färbung nehmen unter denselben Umständen auch heifs bereitete wässerige Auszüge der Artischockenköpfe an. Nach vollständig eingetretener Färbung könne die alkalische Flüssigkeit mittelst Essigsäure gefällt werden. Der schön grüne voluminöse Niederschlag sei löslich in wässerigem Ammoniak und kohlens. Natron; mit heifsem Wasser gewaschen, geprefst und getrocknet gleiche er dem Indigo, sei aber grün und gebe schön grüne Lösungen. Farbstoff aus den Artischocken.

E. Schunck (1) hat Untersuchungen über die Bildung des Indigoblau's ausgeführt. Bezüglich dieses Körpers waren bisher drei verschiedene Ansichten aufgestellt worden: 1) Indigoblau existire fertig gebildet in den Pflanzen, aus welchen es gewonnen wird; 2) es sei in diesen Pflanzen in der Form von s. g. reducirtem Indigo enthalten; 3) es bilde sich erst während der bei seiner Gewinnung stattfindenden Operationen durch eine Art Gährung. Schunck wurde zu der Prüfung dieser Ansichten und zu neuen Untersuchungen durch die Betrachtung veranlafst, dafs die hauptsächlichsten jetzt bekannten vegetabilischen Farbstoffe nicht directe Producte der Lebensthätigkeit der Pflanzen seien, sondern Zersetzungsproducte meist farbloser Pflanzenbestandtheile. Die, innerhalb oder aufserhalb der Pflanze vor sich gehende Zersetzung könne entweder eine Art Verwesungsprocefs, Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasserstoff, sein, welcher bei Anwesenheit einer Base eingeleitet werde, oder eine Spaltung des ur- Indigo.

(1) Aus Memoirs of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester XII in Phil. Mag. [4] X, 73; im Ausz. Pharm. J. Trans. XV, 166; J. pr. Chem. LXVI, 321; Chem. Centr. 1856, 50; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 353; Instit. 1856, 19.

Indigo. sprünglichen Pflanzenbestandtheils in zwei oder mehr einfachere Substanzen, unter welchen eine oder mehrere sich als Farbstoffe verhalten; letztere Spaltung könne im Allgemeinen ebensowohl durch starke Säuren als durch Fermente eingeleitet werden. Durch Verwesung (Oxydation) werden nur leicht veränderliche Farbstoffe (so der des Blauholzes oder der Orseille), durch Spaltung hingegen sehr beständige Farbstoffe (so z. B. Alizarin) gebildet. Schunck vermuthete hiernach, wenn der blaue Farbstoff des Indigos aus einer farblosen Substanz entstehe, möge diefs wohl auch auf einer Spaltung, und nicht auf Oxydation, beruhen; hiernach wäre die Mitwirkung von Sauerstoff und einer Base bei der Bildung des Indigblaus nicht wesentlich, was den jetzt gehegten Ansichten widerspricht. Er untersuchte zur Prüfung seiner Vermuthung Waidpflanzen (*Isatis tinctoria*). Während der Entwickelung derselben war niemals an den Blättern oder Stengeln der Pflanzen eine Spur eines blauen Farbstoffs wahrzunehmen; nur der reife Samen zeigte manchmal eine dunkel-purpurne Färbung an der Oberfläche. Schunck fand durch vorläufige Versuche, dafs in den Waidpflanzen eine in heifsem und kaltem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz enthalten ist, welche bei der Einwirkung starker Mineralsäuren Indigoblau giebt, dafs die Bildung dieses Farbstoffs ohne Mitwirkung von Sauerstoff und Basen vor sich gehen kann, und dafs die letzteren sogar, wenn vor der Einwirkung der Säuren angewendet, die Bildung des blauen Farbstoffs verhindern. Die Darstellung jener Substanz wird dadurch erschwert, dafs dieselbe leicht zersetzbar ist und schon bei längerer Einwirkung von Wasser, namentlich bei erhöhter Temperatur, sowie bei der von Basen gänzlich umgewandelt wird; wenn jene Substanz aus der Pflanze mittelst Alkohol oder Aether ausgezogen wird, so tritt weniger leicht Zersetzung ein.

Zur Darstellung dieser, als *Indican* bezeichneten Substanz erwies sich unter mehreren von Schunck beschrie-

benen Methoden folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste. Die reifen Blätter wurden nach dem Trocknen und Pulvern in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Alkohol ausgezogen, der so erhaltene grüne Auszug mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak versetzt, der entstehende voluminöse blafsgrüne Niederschlag mit kaltem Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und ein Strom von Kohlensäure in die Flüssigkeit eingeleitet; die suspendirte Substanz wurde hierbei blasser gefärbt, zuletzt fast weifs, und weniger voluminös, während die Flüssigkeit sich gelb färbte; die Flüssigkeit wurde filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von einem Bleigehalt befreit, und das vom Schwefelblei getrennte Filtrat über Schwefelsäure verdunsten gelassen (Anwendung von Wärme ist wegen der Leichtzersetzbarkeit des Indicans in wässeriger Lösung zu vermeiden); das Indican blieb jetzt als ein gelber durchsichtiger zäher Rückstand, welcher in dünnen Schichten im leeren Raume über Schwefelsäure vollständiger austrocknete. — Das so erhaltene Indican schmeckt schwach bitter und ekelerregend; es reagirt, ob an sich oder in Folge einer Verunreinigung, sauer; bei dem Erhitzen bläht es sich auf und giebt es ein öliges Sublimat, in welchem sich nach einiger Zeit eine weifse krystallinische Substanz ausscheidet. Mit Aetzkali gekocht entwickelt es Ammoniak. Seine alkoholische Lösung giebt mit essigs. Bleioxyd einen schwefelgelben, auf Zusatz von Ammoniak an Menge zunehmenden Niederschlag; seine wässerige Lösung wird durch essigs. Bleïoxyd erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Indigo.

Indican wird in wässeriger Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zunächst nicht merklich verändert, aber bei dem Erhitzen bis in die Nähe des Siedepuncts wird die Flüssigkeit plötzlich himmelblau, bei dem Sieden wird sie trübe, und bei längerem Sieden wird sie purpurfarbig und scheidet sie purpurfarbige Flocken aus; die von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit ist gelb

Indigo. und enthält eine eigenthümliche als Zucker betrachtete Substanz (1). Die purpurfarbigen Flocken lösen sich, nach dem Auswaschen mit Wasser mit heifsem Alkohol behandelt, theilweise zu einer purpurfarbigen Flüssigkeit; der Rückstand löst sich in neuen Mengen siedenden Alkohols mit immer reinerer blauer Färbung, und das zuletzt noch Ungelöste ist reines Indigblau. Die später erhaltenen, blauen alkoholischen Auszüge scheiden bei dem Erkalten blaue Flocken aus; der zuerst erhaltene, purpurfarbige alkoholische Auszug hinterläfst bei dem Abdampfen einen röthlich-braunen, in caustischen Alkalien unlöslichen, bei dem Erhitzen rothe Dämpfe und eine geringe Menge eines weifsen krystallinischen Sublimats gebenden Rückstand, welcher mit Berzelius' Indigroth grofse Aehnlichkeit hat und von Schunck als *Indirubin* bezeichnet wird. Letztere Substanz bildet sich stets bei der Zersetzung des Indicans durch Säuren, aber erst nach der Entstehung des Indig-

(1) Diese von Schunck als eine Zuckerart betrachtete Substanz erhielt derselbe (wenn Schwefelsäure zur Zersetzung des Indicans angewendet wurde) durch Fällen der von den Flocken abfiltrirten Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd, Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat, Auswaschen des gelben voluminösen Niederschlags (einer Verbindung von Bleioxyd mit dem s. g. Zucker) mit Wasser und Zersetzen desselben in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff, nochmaliges Fällen des Filtrats mit essigs. Bleioxyd und Ammoniak und Zersetzen des nun weifsen Niederschlags in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff, und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. Als Rückstand blieb dann ein schwach süfslich schmeckender, farbloser oder schwach gelblicher Syrup, welcher bei dem Erhitzen aufschwoll und unter Ausstofsung des Geruchs nach gebranntem Zucker verkohlte, mit schwefels. Kupferoxyd und Aetznatron eine blaue Lösung gab, die bei dem Erhitzen gelb wurde und dann Kupferoxydul abschied, und dessen wässerige Lösung bei dem Kochen mit salpeters. Silberoxyd etwas Silber (bei Zusatz von Ammoniak als spiegelnden Ueberzug des Gefäfses) und mit Goldchlorid etwas Gold reducirte. Die wässerige Lösung wurde nur bei Zusatz von etwas Ammoniak durch einfach- oder basisch-essigs. Bleioxyd gefällt; dieser Niederschlag (im leeren Raum getrocknet) ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{11}$, 4 PbO, wonach Schunck den s. g. Zucker im freien Zustand als $C_{12}H_{10}O_{12}$ betrachtet.

blaus und namentlich nach längerem Kochen der sauren Flüssigkeit, in welcher Indigblau aus Indican entstanden war. Indigo.

Wird eine zur Syrupdicke gebrachte wässerige Lösung von Indican einige Zeit im Wasserbad erhitzt, oder eine wässerige Lösung dieser Substanz gekocht oder nur mäfsig erhitzt, so geht eine Umwandlung vor sich. Der nun bei dem Verdunsten der Flüssigkeit bleibende gelbe syrupartige Rückstand ist unlöslich in Aether und schwer löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Aether milchig und ölige, am Boden des Gefäfses sich zu einem gelben oder braunen Syrup sammelnde Tropfen scheiden sich aus. Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung von Indican wird die nun in der Flüssigkeit enthaltene Substanz immer schwerer löslich in Alkohol, dunkler, und die wässerige Flüssigkeit wird nun durch essigs. Bleioxyd reichlich gefällt. Sobald diese Umwandlung des Indicans durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung beginnt, bildet sich nicht mehr bei dem Erwärmen mit Säuren Indigblau; in dem ersten Stadium der Umwandlung scheiden sich bei dem Kochen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure Flocken von Indirubin aus, in den späteren Stadien färbt sich die Flüssigkeit bei dem Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure dunkler und nach längerem Kochen scheiden sich langsam schwarzbraune Flocken aus. Die von diesen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit enthält s. g. Zucker, wie bei der Zersetzung des unveränderten Indicans. Die schwarzbraunen Flocken sind meistens nur theilweise in siedendem Alkohol löslich; der lösliche Theil, *Indiretin*, bleibt nach dem Verdunsten der Lösung als eine dunkelbraune harzige Masse, die in siedendem Wasser unvollkommen schmilzt, durch kochende Salpetersäure vollständig gelöst und zersetzt wird, sich in Ammoniak zu einer braunen, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium braune Niederschläge gebenden Flüssigkeit löst, und aus ihrer alkoholischen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd vollständig gefällt wird; der in sie-

Indigo. dendem Alkohol unlösliche, als *Indihumin* bezeichnete Theil verhält sich der von Berzelius als Indigbraun bezeichneten Substanz sehr ähnlich, löst sich in ätzenden Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Säuren in schwarzen Flocken aus. — Die Umwandlung des Indicans durch Wasser bei erhöhter Temperatur betrachtet Schunck als nur auf der Aufnahme der Elemente des Wassers beruhend; sie geht im luftverdünnten Raume ebensowohl als in der Luft vor sich. Dieselbe Umwandlung wird augenblicklich bewirkt durch Zusatz von Alkalien zu der wässerigen Lösung des Indicans (die alkoholische Lösung kann mit Ammoniak alkalisch gemacht werden, ohne dafs diese Umwandlung eintritt).

Die Zusammensetzung des Indicans leitete Schunck aus der seiner Bleiverbindungen ab, welche durch Verdunsten der wässerigen Lösung von Indican, Lösen des Rückstands in Alkohol und Fällen mit essigs. Bleioxyd und Ammoniak, so dafs noch etwas Indican in Lösung blieb, dargestellt waren. Er fand indefs, dafs in diesen (auch wechselnde Mengen Bleioxyd enthaltenden) Verbindungen unvermeidlich etwas Indican bereits durch Aufnahme der Elemente des Wassers verändert enthalten ist. Verschiedene Analysen solcher (im leeren Raume getrockneter) Niederschläge ergaben für die darin mit Bleioxyd verbundene Substanz Zusammensetzungen, welche Schunck durch $C_{52}H_{35}NO_{38}$, $C_{52}H_{37}NO_{40}$ und $C_{52}H_{43}NO_{46}$ ausdrückt; er nimmt für das reine Indican die Formel $C_{52}H_{33}NO_{36}$ an, und erklärt das Zerfallen desselben zu Indigblau und s. g. Zucker bei Einwirkung von Säuren durch die Gleichung :



$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{33}NO_{36}} + 2\,HO = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_5NO_2} + \underset{\text{S. g. Zucker}}{3\,C_{12}H_{10}O_{12}}.$$

Schunck ist nach einigen Versuchen der Ansicht, es könnten auch Spaltungen des Indicans vorkommen, bei welchen nicht alle 3 Aeq. des s. g. Zuckers austreten. — Von dem s. g. *Indirubin* erhielt er nicht eine zur Analyse genügende Menge; die Zusammensetzung des *Indihumins*

drückt er, doch als zweifelhaft, durch die Formel $C_{16}H_8NO_5$ aus, die des *Indiretins* durch $C_{36}H_{20}NO_{13}$, und die Entstehung der letzteren Substanz aus dem Indican erklärt er durch die Gleichung : Indigo.



$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{33}NO_{36}} + 4\,HO = \underset{\text{Indiretin}}{C_{36}H_{20}NO_{13}} + \underset{\text{S. g. Zucker}}{C_{12}H_{10}O_{12}} + 4\,CO_2 + 7\,HO,$$

obgleich die Bildung von Kohlensäure sich nicht nachweisen liefs.

Schunck schliefst aus seiner Untersuchung, in der Waidpflanze sei weder Indigblau noch s. g. reducirter Indigo fertig gebildet enthalten; die Bildung des blauen Farbstoffs in dem wässerigen Auszug der Pflanze beruhe auch nicht auf der Einwirkung von Sauerstoff oder Alkalien; das Indigblau existire auch nicht im Saft der Pflanze als ein fertig gebildeter Bestandtheil einer Verbindung, sondern nur als ein möglicher Weise sich Bildendes *(merely potentially)*.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Schunck (1) hat ferner weitere, bis jetzt nur auszugsweise bekannt gewordene Untersuchungen angestellt über die Zersetzungsproducte des *Rubians*, welche Substanz er als den Ausgangspunct für die Bildung der Krapp-Farbstoffe betrachtet (2). Er hatte früher (3) gefunden, dafs bei Einwirkung von Alkalien auf Rubian sich im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte bilden, wie bei der von Säuren, nur dafs im ersteren Fall ein als Rubiadin bezeichnetes Zersetzungsproduct an der Stelle des im letzteren Falle entstehenden Rubianins sich bildet. In seiner neuen Mittheilung betrachtet Schunck noch das Rubiadin als das wesentlichste, bei Einwirkung von Alkalien auf Rubian entstehende Endproduct; doch bilden sich auch intermediäre Zersetzungsproducte, theilweise unter Mitwirkung von Sauerstoff. Wird eine wässerige Lösung von Rubian unter

(1) Chem. Gaz. 1855, 357; J. pr. Chem. LXVII, 154; Pharm. Centr. 1855, 785. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 533 ff. — (3) Jahresber. f. 1853, 526 ff.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden (selbst von zweifach-kohlens. Baryt oder Kalk, und auch Bleioxyd leite unter solchen Umständen die Zersetzung ein) der Luft dargeboten, so wird Sauerstoff absorbirt und drei als *Rubiansäure*, *Rubidehydran* und *Rubihydran* bezeichnete Substanzen entstehen; die Art, wie Schunck diese Substanzen getrennt und im reinen Zustand dargestellt habe, ist noch nicht ausführlicher mitgetheilt worden. Aufser den eben genannten Substanzen bilde sich auch etwas Essigsäure, vielleicht nur als unwesentliches Zersetzungsproduct, und manchmal Rubiadin und Zucker in geringer Menge; letztere beiden Körper betrachtet Schunck als secundäre, aus der Zersetzung des Rubidehydrans oder Rubihydrans hervorgehende Producte.

Die *Rubiansäure* ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, krystallisirt in citrongelben seideartigen Nadeln, schmeckt schwach bitter. Sie bildet mit Kali und Ammoniak Verbindungen, die in dünnen braunrothen Nadeln krystallisiren; die Natronverbindung scheidet sich aus der wässerigen Lösung als eine in Wasser nur wenig lösliche, aus kleinen rothen Körnchen bestehende Masse aus; alle diese Verbindungen sind nur wenig beständig. Das Baryt- und das Kalksalz werden durch doppelte Zersetzung als rothe Niederschläge erhalten. Die Rubiansäure wird aus ihrer wässerigen Lösung durch basisch-essigs. Bleioxyd in Form eines rothen Niederschlags vollständig ausgefällt. Schunck betrachtet es als wahrscheinlich, dafs die Rubiansäure mit Rochleder's Ruberythrinsäure (1) identisch sei, ungeachtet er die Zusammensetzung der ersteren sehr verschieden von der von Rochleder für Ruberythrinsäure angegebenen fand; er giebt für die Rubiansäure die Formel $C_{52}H_{29}O_{27}$, für das Kalisalz KO, $C_{52}H_{28}O_{26}$, für das neutrale Barytsalz BaO, $C_{52}H_{28}O_{26} + HO$. Die Rubiansäure bildet sich aus dem Rubian $C_{56}H_{34}O_{30}$ bei Einwirkung von

(1) Jahresber. f. 1851, 545. 548.

Alkalien nur bei Zutritt der Luft; ihre Bildung erklärt Schunck nach der Gleichung $C_{56}H_{34}O_{30} + 10O = C_{52}H_{29}O_{27} + 4CO_2 + 5HO$. Sie giebt bei Einwirkung starker Säuren, ätzender Alkalien oder von Erythrozym (1) Alizarin und Zucker, nach Schunck entsprechend der Gleichung $C_{52}H_{29}O_{27} + 5HO = 2C_{14}H_5O_4 + 2C_{12}H_{12}O_{12}$ (100 Th. Rubiansäure gaben bei Zersetzung durch Säuren 42,5 und 45,2 Th. Alizarin, nach der Formel berechnen sich 43,4). Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Rubidehydran und *Rubihydran* sind dem Rubian zum Verwechseln ähnlich, geben aber bei Einwirkung von Alkalien unter Luftzutritt keine Rubiansäure. Dem Rubidehydran giebt Schunck die Formel $C_{56}H_{32}O_{28}$, dem Rubihydran $C_{56}H_{39}O_{35}$, wonach sich die Zusammensetzung beider Substanzen von der das Rubians nur um die Elemente des Wassers unterscheiden würde. Beide Substanzen geben bei der Zersetzung durch starke Säuren dieselben Producte (Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiadin und Zucker), welche auch bei der Zersetzung des Rubians durch Alkalien entstehen, und Schunck vermuthet, dafs das Rubian bei Einwirkung von Alkalien zuerst zu Rubidehydran und Rubihydran werde. — Für das *Rubiadin* (2), welches sich aus Rubihydran in grofser Menge und sehr rein darstellen lasse, giebt Schunck nach neueren Analysen die Formel $C_{32}H_{13}O_9$.

Schunck untersuchte ferner die Einwirkung von Chlor auf Rubian. Bei dem Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Rubian scheiden sich citrongelbe oder orangefarbene Flocken aus, und die Flüssigkeit wird farblos und enthält nun Zucker. Die Flocken bestehen nach Schunck aus einer als *Chlororubian* bezeichneten eigenthümlichen Substanz. Dieses ist löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol; es krystallisirt aus letzterer Lösung in kleinen orangefarbenen Nadeln; bei dem Erhitzen wird es

(1) Jahresber. f. 1853, 529; f. 1854, 620. — (2) Frühere Angaben vgl. im Jahresber. f. 1853, 528.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

zersetzt; es löst sich in ätzenden und kohlens. Alkalien zu blutrothen Flüssigkeiten; seine Baryt- und die Kalkverbindung sind roth und unlöslich; seine wässerige Lösung giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen hellrothen Niederschlag. Schunck giebt dem Chlororubian die Formel $C_{44}H_{27}ClO_{24}$, und erläutert seine Bildung aus Rubian durch die Gleichung: $C_{56}H_{34}O_{30} + 6\,HO + 2\,Cl = C_{44}H_{27}ClO_{24} + C_{12}H_{12}O_{12} + ClH$. – Durch starke Säuren wird das Chlororubian zersetzt; es zerfällt zu Zucker und einer als *Chlororubiadin* bezeichneten Substanz $C_{32}H_{12}ClO_{9}$, nach Schunck's Ansicht entsprechend der Gleichung $C_{44}H_{27}ClO_{24} = C_{32}H_{12}ClO_{9} + C_{12}H_{12}O_{12} + 3\,HO$. Das Chlororubiadin ist löslich in Alkohol und krystallisirt bei dem Erkalten der heifs bereiteten Lösung in gelben glänzenden Nadeln; es ist unlöslich in siedendem Wasser; es bleibt bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure unverändert, wird aber durch concentrirte Salpetersäure gelöst und bei dem Kochen zersetzt; es löst sich in ätzenden und in kohlens. Alkalien mit rother Farbe; es giebt mit Baryt eine in langen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Es gelang nicht, Chlororubiadin, welches sich als ein Substitutionsproduct des Rubiadins betrachten läfst, aus diesem selbst darzustellen, oder das Chlororubiadin in Rubiadin umzuwandeln. Der bei der Spaltung des Chlororubians neben Chlororubiadin entstehende Zucker läfst sich krystallinisch, mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Traubenzuckers, erhalten. Wird Chlororubian mit Aetznatron behandelt, so bilden sich Chlornatrium, Verantin, Rubiretin, ein dem Rubiadin ähnlicher Körper, Zucker und eine gelblich-braune, in Wasser, in Alkohol und selbst in Alkalien unlösliche Substanz, welche Schunck als $C_{44}H_{14}O_{12}$ betrachtet und als *Oxyrubian* bezeichnet. – Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor wird das Chlororubian zu einer weifsen, als *Perchlororubian* benannten Substanz. Diese ist unlöslich in Wasser und ätzenden Alkalien, löslich in Alkohol und in Aether; sie krystallisirt aus der alkoholischen

Lösung in farblosen vierseitigen Tafeln, läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen, wird durch concentrirte Salpetersäure selbst bei dem Kochen nicht zersetzt, sondern nur gelöst; Schunck legt ihr die Formel $C_{44}H_9Cl_9O_{15}$ bei.

Th. Anderson (1) untersuchte den Farbstoff der *Rottlera tinctoria*, eines über ganz Ostindien verbreiteten Baumes, welcher ein in jener Gegend zum Färben von Seide angewendetes Farbmaterial liefert. Dieses besteht in den sternförmigen Haaren und Drüsen, welche die etwa bohnengrofse Frucht der Rottlera bedecken; es bildet ein ziegelrothes sandartiges Pulver, welches aromatisch riecht und durch Wasser nur schwierig benetzt wird. Kochendes Wasser zieht aus dem Farbmaterial, unter blafsgelber Färbung, nur wenig aus. Kohlens. und mehr noch caustische Alkalien ziehen unter tief rother Färbung den Farbstoff aus; der mittelst Soda bereitete Auszug färbt Seide schön und dauerhaft feurig-orange, ohne dafs weitere Zusätze oder Beizmittel erforderlich wären; Baumwolle läfst sich damit nicht schön färben. Das natürliche Farbmaterial enthielt 3,49 pC. Wasser, 78,19 harzartige Farbstoffe, 7,34 eiweifsartige Körper, 7,14 Cellulose, 3,84 Asche, aufserdem etwas flüchtiges Oel und eine flüchtige färbende Substanz (die aus dem mit siedendem Alkohol bereiteten Auszug abdestillirte Flüssigkeit hat gelbe Farbe und den Geruch des ursprünglichen Materials). Der concentrirte ätherische Auszug des Farbmaterials scheidet eine als *Rottlerin* bezeichnete Substanz, $C_{22}H_{10}O_6$, in gelben seideglänzenden Krystallen ab, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol sind, bei dem Erhitzen schmelzen und sich dann zersetzen; diese Substanz löst sich in Alkalien zu einer tief rothen Flüssigkeit; in alkoholischer Lösung wird sie durch

Farbstoff der Rottlera tinctoria.

(1) Im Ausz. aus Edinb. New Phil. Journ., new series, I, 300 in Pharm. Centr. 1855, 372.

Farbstoff der Rottlera tinctoria. essigs. Bleioxyd nicht gefällt; sie giebt mit Brom unter rascher Entfärbung ein nicht krystallisirbares Substitutionsproduct, mit Salpetersäure zuerst ein gelbes Harz und dann Oxalsäure, mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die bei dem Erhitzen dunkel wird und schweflige Säure entwickelt. Aus dem mit siedendem Alkohol bereiteten Auszug scheiden sich bei dem Erkalten unkrystallinische, durch wiederholtes Lösen und Ausscheiden fast farblos zu erhaltende, in Aether und in kaltem Alkohol wenig lösliche, in Wasser unlösliche Flocken von der Zusammensetzung $C_{40}H_{34}O_8$ aus, deren Lösung durch Blei- und Silbersalze nicht gefällt wird; die von diesen Flocken getrennte alkoholische Lösung hinterläfst ein in Aether und in Alkohol nach jedem Verhältnifs lösliches, in Wasser unlösliches, bei 100° schmelzendes dunkelrothes Harz von der Zusammensetzung $C_{60}H_{30}O_{14}$, aus dessen Lösung essigs. Bleioxyd einen tief-orangerothen, wechselnd zusammengesetzten Niederschlag fällt.

Rohrzucker. Béchamp (1) fand Maumené's Wahrnehmung (2) bestätigt, dafs das Vermögen der Lösungen von Rohrzucker in Wasser, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts zu drehen, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig abnimmt; während 9 Monaten verminderte sich dieses Drehungsvermögen einer solchen Lösung bis auf ⅘ der ursprünglichen Gröfse. In Lösungen von Zucker in wässerigem Chlorzink oder Chlorcalcium (4 Th. Wasser auf 1 Th. Chlormetall) trat hingegen bei eben so langem Aufbewahren eine solche Verminderung nicht ein; das Drehungsvermögen dieser salzhaltigen Lösungen ist indefs von Anfang an etwas geringer, als das einer frisch bereiteten reinen Lösung von gleichem Zuckergehalt. Wird Zucker

(1) Compt. rend. XL, 436; Instit. 1855, 90; J. pharm. [3] XXVII, 274. — (2) Jahresber. f. 1854, 618.

in einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorzink gelöst längere Zeit erwärmt, so ändert sich sein Drehungsvermögen viel weniger, als wenn er in reinem Wasser gelöst erwärmt wird.

Traubenzucker. Milchzucker.

Dubrunfaut (1) hatte vor mehreren Jahren gefunden, dafs eine frisch bereitete Lösung von Traubenzucker die Polarisationsebene des Lichtes viel stärker dreht, als nach einiger Zeit und namentlich nach dem Erwärmen. Pasteur (2) fand dann, dafs auch die Lösung der Verbindung von Traubenzucker und Chlornatrium frisch bereitet ein viel gröfseres Drehungsvermögen zeigt, als einige Stunden später, und dafs diese Abnahme in dem Drehungsvermögen in der Wärme viel rascher als in der Kälte eintritt. E. O. Erdmann (3) bestätigte diese Thatsache. Das Drehungsvermögen der Lösung von 1 Th. der Chlornatriumverbindung des (aus Stärkmehl bereiteten) Traubenzuckers in 4 Th. Wasser verminderte sich während der ersten Stunden nach der Bereitung derselben fast auf die Hälfte und blieb dann erst constant. Eine ähnliche Verminderung des Drehungsvermögens fand Erdmann aber auch bei der frisch bereiteten Lösung des Milchzuckers. Die Drehungsvermögen des Traubenzuckers, des Milchzuckers und des Rohrzuckers (wenn die ersteren constant geworden sind?) in Lösungen, welche gleiche Gewichte der verschiedenen Zuckerarten in gleichem Volum enthalten, verhalten sich nach seinen Bestimmungen wie 0,744 : 0,775 : 1. Bei den Lösungen von Traubenzucker und Milchzucker ist das Drehungsvermögen, so lange es noch abnimmt und wenn es constant geworden ist, dem Gehalt an Zucker proportional. Zusatz von Säuren zu der Lösung beschleunigt die Verminderung des Drehungsvermögens und das Constantwerden desselben. Bei 0° ändert sich das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten

(1) Compt. rend. XXIII, 42. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 95; Jahresber. f. 1851, 176. — (3) Dissertatio de saccharo lactico et amylaceo; Berolini 1855.

Traubenzucker. Milchzucker. Lösung nur langsam, aber durch Erhitzen wird die Verminderung desselben so beschleunigt, dafs nach 2 Minuten langem Kochen bereits das constant bleibende Drehungsvermögen eingetreten ist. — Bezüglich der Ursache dieser Erscheinung discutirt Erdmann die zwei dafür sich darbietenden Erklärungsweisen. Dafs das anfängliche hohe Drehungsvermögen darauf beruhe, dafs der Traubenzucker sich zunächst als krystallwasserhaltige Verbindung, $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ löse, die Verminderung des Drehungsvermögens aber auf einem Austritt des Krystallwassers und Uebergang desselben in Lösungswasser, glaubt er nicht annehmen zu dürfen. Die Verbindung von Traubenzucker mit Chlornatrium (1) und der Milchzucker zeigten, nachdem durch längeres Erhitzen in einem Strom von trockener Luft Krystallwasser aus ihnen ausgetrieben war, in frisch bereiteter Lösung zwar eine Verminderung des Drehungsvermögens, doch keine, die dem Verlust an Krystallwasser entsprochen hätte. Im Wasserbade geschmolzener Traubenzucker erstarrt zu einer glasigen Masse, die an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit anzieht, weich und klebrig wird und später krystallinische Structur annimmt; eine Lösung von diesem durch Anziehen von Wasser weich und klebrig gewordenen Zucker hat ein viel geringeres Drehungsvermögen, als eine gleich concentrirte Lösung von wieder krystallinisch gewordenem Zucker. Erdmann glaubt vielmehr, dafs in dem Traubenzucker wie in dem Milchzucker die ihn zusammensetzenden Atome, je nach der Menge der gebundenen Wärme, sich in zweierlei Art zusammenlagern können, zu krystallinischem oder zu amorphem Zucker, deren ersterem ein gröfseres Drehungsvermögen als dem letzteren zukomme. Der in Wasser gelöste krystallinische Traubenzucker erleide, langsam in der Kälte und schneller in der Wärme, dieselbe Umwandlung in die andere Zuckerart von geringerem Dre-

(1) Das spec. Gewicht der Krystalle dieser Verbindung fand T. S. Hunt (Sill. Am. J. [2] XIX, 416) = 1,56 bis 1,58.

hungsvermögen, wie bei dem Schmelzen. Den Milchzucker fand Erdmann für sich selbst bei 200° nicht schmelzbar, aber unter der Einwirkung des Wassers könne er, wie die Verminderung des Drehungsvermögens nachweise, gleichfalls in eine andere Modification übergehen. Traubenzucker. Milchzucker.

Die Angabe, dafs der Milchzucker durch längere Einwirkung verdünnter Säuren in Traubenzucker umgewandelt werde, fand Erdmann nicht bestätigt. Die bei wiederholten Versuchen durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Milchzucker in schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene Flüssigkeit zeigte vielmehr constant ein gröfseres Drehungsvermögen (auch nach Beseitigung der Schwefelsäure), als ihr zukäme, wenn der darin enthaltene Zucker Traubenzucker gewesen wäre.

Berthelot (1) hat mehrere zuckerartige Substanzen untersucht.

Die s. g. australische Manna, welche von verschiedenen Eucalyptus-Arten ausgesondert wird, enthält einen schon früher von Johnston (2) isolirten krystallisirbaren Bestandtheil, welchen Berthelot als *Melitose* bezeichnet. Nach des Letzteren Versuchen krystallisirt die Melitose, durch Behandeln des australischen Manna's mit Wasser erhalten, in feinen verfilzten Nadeln; ihre Löslichkeit in Wasser ist der des Mannits vergleichbar; sie schmeckt schwach zuckerartig; die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, etwa um $\frac{1}{4}$ stärker als die des Rohrzuckers. Für die in der Kälte krystallisirte Melitose bestätigte Berthelot die von Johnston gefundene Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 HO$. Bei 100° tritt Erweichen ein und 2 Aeq. Wasser gehen weg; bei 130° geht eine neue Menge Wasser weg, aber die Substanz Melitose.

(1) Compt. rend. XLI, 392; Instit. 1855, 306. 313; Arch. ph. nat. XXX, 254; J. pr. Chem. LXVII, 230; Pharm. Centr. 1855, 699; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLVI, 66. — (2) J. pr. Chem. XXIX, 485; Berzelius' Jahresber. XXIV, 455.

Melitose. verändert sich hierbei und wird gelb; bei stärkerem Erhitzen tritt der Geruch nach gebranntem Zucker auf und die Substanz verkohlt und verbrennt ohne Rückstand. Bei 2stündigem Erhitzen der Melitose mit rauchender Salzsäure auf 100° wird sie theilweise zu einer schwarzen unlöslichen Substanz; bei mehrstündigem Erhitzen mit Baryt auf 100° wird sie nicht verändert. Aus einer Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali reducirt sie kein Kupferoxydul, wohl aber thut sie diefs, wenn man sie vorher mit etwas verdünnter Schwefelsäure kochen liefs. (Die durch verdünnte Schwefelsäure umgewandelte Substanz hat ein um etwa $\frac{1}{3}$ geringeres Drehungsvermögen, als die ursprüngliche, und für sich dargestellt bildet sie eine unkrystallisirbare Masse.) — Bierhefe bringt bei gelinder Wärme die Lösung von Melitose zum Gähren, unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol; doch bildet sich nur halb so viel Kohlensäure, als man nach der Gleichung $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 4\,CO_2$ erwarten durfte. In der Flüssigkeit findet sich nach vollendeter Gährung eine eigenthümliche zuckerartige, von Berthelot als *Eucalyn* bezeichnete Substanz, deren Menge die Hälfte des Gewichts der angewendeten Melitose beträgt. Das Eucalyn ist nicht gährungsfähig (auch nicht nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure); es ist eine syrupartige, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts drehende Substanz, welche sich schon bei 110° färbt, bei 200° schwarz und unlöslich wird, bei 100° durch concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salzsäure zerstört wird, bei 100° bei Einwirkung von Baryt stark gebräunt wird, und auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali reducirend einwirkt; das bei 100° getrocknete Eucalyn hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$, das in der Kälte im leeren Raume getrocknete enthält noch 2 Aeq. Wasser. — Berthelot betrachtet hiernach die Melitose als eine Verbindung nach gleichen Aequivalenten von zwei isomeren Körpern, deren nur einer gährungsfähig ist; bei der Gährung (und wie es scheint auch bei Einwirkung von Schwefelsäure) wird der

andere Bestandtheil (das Eucalyn) frei, und zeigt nun theilweise andere Eigenschaften, als er vorher in der Verbindung (der Melitose) zu erkennen gab.

Die in Californien wachsende *Pinus lambertiana* sondert eine zuckerartige Substanz aus, deren wässeriger Auszug einen in harten weifsen strahligen Warzen krystallisirenden Körper giebt; letzteren bezeichnet Berthelot als *Pinit.* Der Pinit schmeckt fast eben so süfs als Candiszucker, löst sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in wasserfreiem Alkohol; sein spec. Gew. ist 1,52; seine Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts; er ist nicht gährungsfähig und wirkt auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali nicht reducirend ein (auch nicht nach der Behandlung mit Schwefelsäure). Der Pinit hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{10}$; durch Fällung mit ammoniakalischer Lösung von essigs. Bleioxyd giebt er einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{10}$, 4 PbO. Er ist mit dem Quercit (1) isomer. Pinit.

Aus einigen Ciderarten konnte Berthelot eine nach allen Eigenschaften mit dem Mannit identische krystallisirbare Substanz abscheiden. Mannit.

Berthelot (2) hat ferner auszugsweise Mittheilungen gemacht über die neutralen Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren. Diese Verbindungen wurden in derselben Weise (durch längeres Aufeinanderwirken von Säure und der zuckerartigen Substanz in verschlossenen Gefäfsen bei erhöhter Temperatur) dargestellt und gereinigt, wie die früher (3) von ihm erhaltenen Verbindungen des Glycerins mit Säuren; sie sind auch nach Eigenschaften und Verhalten den letzteren Verbindungen ähnlich. Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren.

Von dem *Mannit* $C_{12}H_{14}O_{12} = C_{12}H_{12}O_{10} + 2\,HO$ er-

(1) Jahresber. f. 1851, 550 f. — (2) Compt. rend. XLI, 452; Instit. 1855, 322; J. pr. Chem. LXVII, 235. — (3) Jahresber. f. 1853, 451 ff.; f. 1854, 448 ff.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren.

hielt Berthelot folgende derartige Verbindungen (1). Mit Essigsäure (wie auch die folgenden Verbindungen bei 200 bis 250°) : $C_{20}H_{18}O_{14} = 2\,C_4H_4O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$ als eine flüssige bittere Substanz; mit Buttersäure : $C_{28}H_{24}O_{14} = 2\,C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$ als eine flüssige mit Krystallen gemischte, erstarrendem Oleïn ähnliche Substanz, und $C_{44}H_{36}O_{18} = 4\,C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 8\,HO$; mit Palmitinsäure : $C_{76}H_{72}O_{14} = 2\,C_{32}H_{32}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$ als eine dem Palmitin ähnliche Substanz; mit Stearinsäure : $C_{156}H_{152}O_{22} = 4\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$ als eine dem Stearin ähnliche Substanz, und $C_{228}H_{216}O_{22} = 6\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 12HO$; mit Oelsäure : $C_{84}H_{76}O_{14} = 2C_{36}H_{34}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$; mit Benzoësäure : $C_{40}H_{20}O_{14} = 2\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$ als eine dem Benzoycin ähnliche Substanz, und $C_{96}H_{36}O_{22} = 6\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 12\,HO$; mit Chlorwasserstoff eine Verbindung von unbestimmter Zusammensetzung durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf Mannit; eine als *Aethylmannit* bezeichnete Verbindung $C_{20}H_{20}O_{10} = 2\,C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$ durch Einwirkung von Mannit und Kali auf Bromäthyl bei 100°. — Bei der Zersetzung dieser Mannitverbindungen durch Säuren oder Alkalien scheidet sich *wasserfreier Mannit* $C_{12}H_{12}O_{10}$ aus, welcher auch durch Erhitzen des gewöhnlichen Mannits bis gegen 200° oder durch Erhitzen des Mannits mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhalten werden kann; der wasserfreie Mannit ist eine syrupartige, süfse, in Wasser und in wasserfreiem Alkohol lösliche Substanz, welche bei längerem Verweilen an der Luft wieder zu gewöhnlichem Mannit wird.

Von dem *Dulcin* (2) $C_{12}H_{14}O_{12} = C_{12}H_{12}O_{10} + 2\,HO$ erhielt Berthelot folgende Verbindungen. Mit Stearin-

(1) Die Existenz derselben hatte er schon früher (Jahresber. f. 1854, 627) angezeigt. Angaben von Knop über eine in anderer Weise sich bildende lose Verbindung von Ameisensäure und Mannit vgl. im Jahresber. f. 1849, 466 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 535 f.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren.

säure : $C_{84}H_{80}O_{14} = 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$, und $C_{156}H_{148}O_{18} = 4\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 8\,HO$; mit Benzoësäure : $C_{40}H_{20}O_{14} = 2\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$. Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit Alkalien entsteht wieder die ursprüngliche Säure und eine Substanz, welche sich rasch zu Dulcin umwandelt.

Von dem *Pinit* $C_{12}H_{12}O_{10}$ (vgl. S. 675) erhielt Berthelot folgende Verbindungen. Mit Stearinsäure : $C_{84}H_{80}O_{14} = 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$, und $C_{156}H_{152}O_{22} = 4\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$; mit Benzoësäure : $C_{40}H_{20}O_{14} = 2\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$, und $C_{68}H_{32}O_{22} = 4\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$. Bei der Behandlung mit Alkalien liefern auch diese Verbindungen die zu ihrer Bereitung angewendete Säure und eine Substanz, welche allmälig wieder zu Pinit werden kann.

Aehnliche Verbindungen stellte Berthelot auch mit dem *Quercit* $C_{12}H_{12}O_{10}$ (1) dar, von welchen er nur für die mit Stearinsäure bereitete die Zusammensetzung : $C_{84}H_{80}O_{14} = 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4\,HO$ angiebt. Auch diese Verbindungen verhalten sich bei der Einwirkung von Alkalien in entsprechender Weise, wie die vorhergehenden.

Die vier vorgenannten zuckerartigen Substanzen bilden isomere Verbindungen.

Von dem *Erythromannit* (Erythroglucin) $C_{12}H_{15}O_{12}$ (2) erhielt Berthelot folgende Verbindungen. Mit Stearinsäure : $C_{84}H_{83}O_{16} = 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{15}O_{12} - 4\,HO$; mit Benzoësäure : $C_{40}H_{23}O_{16} = 2\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{15}O_{12} - 4\,HO$, und $C_{96}H_{39}O_{24} = 6\,C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{15}O_{12} - 12\,HO$. Auch diese Verbindungen geben bei Einwirkung von Alkalien die ursprüngliche Säure und Erythromannit.

Orcin giebt bei dem Erhitzen mit Stearinsäure auf 250° eine neutrale wachsartige Verbindung, welche man mittelst Wasser von etwa noch vorhandenem freiem Orcin, mittelst

(1) Jahresber. f. 1851, 550 f. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755. 763 ff.; f. 1849, 460; f. 1853, 557.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren.

Aether und Kalk von überschüssiger Stearinsäure und dann durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff reinigt. Diese Verbindung giebt bei der Behandlung mit Alkalien Stearinsäure und eine Substanz, welche in Wasser und in Aether löslich ist und durch ammoniakalische Dämpfe gefärbt wird, aber von dem Orcin verschieden zu sein scheint.

Verbindungen von *Zucker* mit Säuren bilden sich, wenn man Rohrzucker oder Traubenzucker (Glucose) mit einer Säure auf 100 bis 120° erhitzt; man zieht sie, wie die künstlichen Fette, mittelst Aether und Alkalien aus. Ihre Darstellung und Reinigung ist schwierig und man erhält sie nur in kleiner Menge, weshalb auch Berthelot die ihnen beigelegten Formeln noch als zweifelhaft betrachtet. Diese Verbindungen zeigen gegen die Einwirkung verdünnter unorganischer Säuren selbst bei 100° ziemlichen Widerstand; doch lassen sie sich mittelst verdünnter Schwefelsäure zu Säure und einem gährungsfähigen Zucker (welcher indefs theilweise dabei zerstört wird) spalten. Sie wirken auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali in der Hitze reducirend ein, und Berthelot glaubt, dafs sie Traubenzucker (Glucose) enthalten; concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie selbst in der Kälte augenblicklich; sie lassen sich nicht direct zur Gährung bringen. Die von Berthelot namhaft gemachten Verbindungen sind: Mit Stearinsäure: $C_{84}H_{78}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$, eine dem Stearin ähnliche Substanz; mit Benzoësäure: $C_{40}H_{18}O_{14} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$, eine neutrale Flüssigkeit; mit Buttersäure: $C_{28}H_{22}O_{14} = 2C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$; mit Essigsäure: $C_{36}H_{22}O_{22} = 6C_4H_4O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 14HO$, eine neutrale, bittere, in Wasser und in Aether lösliche Flüssigkeit. Eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_{10} = 2C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$ erhalte man in ähnlicher Weise wie den Aethylmannit (vgl. S. 676) als eine gefärbte, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wieder Alkohol und gährungsfähigen Zucker liefere.

Mittheilungen über die Structur der Stärkmehlkörnchen machte Grundy (1). Reinsch (2) hat einige Versuche mit Stärkmehl, namentlich die Veränderung (das Unfähigwerden, Kleister zu bilden) desselben bei dem Gefrieren und langsamem Eintrocknen betreffend, beschrieben. Stärkmehl.

Blondlot (3) stellte die Ansicht auf, nicht die eigentliche Stärkmehlsubstanz, sondern nur die die Stärkmehlkörnchen in dünner Schichte umgebende stickstoffhaltige Substanz werde durch Jod gebläut. Dem widersprach Béchamp (4), unter Berufung darauf, dafs die Stärkmehlkörnchen durch Jodlösung nicht blofs oberflächlich, sondern allmälig durch ihre ganze Masse hindurch gefärbt werden, und dafs bei dem nachherigen Entfärben mit Ammoniak sich der innere Theil der Körnchen noch gefärbt zeigt, wenn die äufseren Schichten bereits entfärbt sind, und unter Anführung des Versuchs, dafs das Stärkmehl durch Kochen mit Kalilösung frei von Stickstoff, welcher in Form von Ammoniak weggeht, erhalten werden könne und dann (nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mittelst Essigsäure und Ausfällen durch Alkohol) doch noch durch Jod gebläut werde. Die Richtigkeit des letzteren Resultats bestritt Blondlot (5), sofern auch so behandeltes Stärkmehl bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat noch Ammoniak entwickle. Béchamp (6) hat auf das Ungegründete dieses Einwurfs hingewiesen.

H. Ludwig (7) machte Mittheilungen über verschiedene Gummiarten, ihren Wassergehalt, ihren Gehalt an in Weingeist löslichen Substanzen, ihr Verhalten zu Wasser, Lackmuspapier und verschiedenen Reagentien, ihren Aschengehalt und die Eintheilung der untersuchten Gummiarten, Gummi.

(1) Pharm. J. Trans. XIV, 446. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 65. 203. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 225. — (4) J. pharm. [3] XXVII, 406. — (5) J. pharm. [3] XXVIII, 45. — (6) J. pharm. [3] XXVIII, 303. — (7) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 33. 158; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 376.

Gummi. welche er als schleimbildende (in Wasser vollständig zu Mucilago lösliche) und gallertbildende (in Wasser nicht oder unvollständig lösliche) gruppirt. — Bezüglich des von einem im westlichen Texas und Neu-Mexico wachsenden Baum stammenden s. g. *Gummi Mezquit* hat C. Morfit (1) die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, wonach dasselbe dem arabischen und dem Senegal-Gummi nach Eigenschaften und Zusammensetzung (er giebt für letztere an: 11,6 pC. Wasser, 0,2 fremdartige Substanzen, 0,2 Bassorin, 85,0 Arabin und 3,0 Asche) sehr nahe steht.

Pflanzenschleim. C. Nägeli und C. Cramer (2) haben über das Vorkommen und die Entstehung einiger Pflanzenschleime Mittheilungen gemacht, aus welchen wir Folgendes auf die chemischen Verhältnisse dieser Substanzen Bezügliche anführen. Für Quitten- und Leinsamenschleim wurde bestätigt, dafs ihre Zusammensetzung, wie C. Schmidt (3) gefunden, der eines Kohlehydrats entspricht. Der Schleim wurde aus den besten Samen, nachdem diese von Staub befreit, mit Alkohol und mit Aether gewaschen waren, dargestellt durch Leinwand (mittelst der Centrifugalmaschine) filtrirt, durch Alkohol gefällt, in verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, und durch überschüssige Essigsäure in der Weise von Kali und in Essigsäure löslichen Salzen befreit, dafs er durch verdünnten Alkohol gefällt, ausgeprefst, und wiederholt mit Wasser, Essigsäure und Alkohol behandelt wurde, bis die Waschflüssigkeit nichts Unverbrennliches mehr enthielt; so dargestellter Quittenschleim ergab 46,60 pC. Kohlenstoff, 6,11 Wasserstoff und 47,29 Sauerstoff, Leinsamenschleim 44,90 Kohlenstoff, 6,03 Wasserstoff und 49,07 Sauerstoff. Bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

(1) Chem. Gaz. 1855, 86; Sill. Am. J. [2] XIX, 263; Pharm. Centr. 1855, 303; J. pr. Chem. LXV, 255; N. Jahrb. Pharm. IV, 147. — (2) Aus Nägeli's u. Cramer's pflanzenphysiologischen Untersuchungen, Zürich 1855, in Pharm. Centr. 1855, 426. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 29; Berzelius' Jahresber. XXV, 564.

wurde namentlich aus Quittenschleim leicht Zucker erhalten. Bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure gab der Quittenschleim nur Oxalsäure, der Leinsamenschleim neben viel Oxalsäure eine kleine Menge einer anderen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure schwerlöslichen, in Kali leichtlöslichen, ein aus concentrisch vereinigten Schuppen oder Nadeln bestehendes Pulver bildenden Substanz. Durch eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wird der Schleim zu einer explosiven Nitroverbindung. Quittenschleim wird, wie schon Kützing angegeben, durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt; bei der Einwirkung von Zweifach-Jodzink wird er nach einigen Tagen prächtig-roth; bei Leinsamen- und Flohsamenschleim liefs sich eine solche Färbung nicht bewirken. Nägeli und Cramer betrachten die Pflanzenschleime als unlöslich in Wasser, und die Filtrirbarkeit des Quittenschleims als darauf beruhend, dafs die aufgequollene Substanz durch die Poren des Filters gehe; sie stützen sich darauf, dafs bei endosmotischen Versuchen nicht eine Spur Quittenschleim durch eine thierische Membran hindurchgeht, während diefs bei Gummilösung mit Leichtigkeit geschieht. Dafs der verschiedene Grad des Aufquellens in Wasser bei den Pflanzenschleimen vorzugsweise auf dem Gehalt derselben an Salzen beruhe, fanden sie nicht bestätigt. Pflanzenschleim.

Béchamp hatte früher (1) gefunden, dafs bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Pyroxylin (welches er mit Pelouze als $C_{24}H_{17}O_{17}$, 5 NO_5 betrachtet) in ätherisch-alkoholischer Lösung Zersetzung des Pyroxylins eintritt, unter Bildung von salpeters. Ammoniak und einer nach der Formel $C_{24}H_{17}O_{17}$, 4 NO_5 zusammengesetzten Substanz. Später (2) hatte er gefunden, dafs bei Einwirkung von Eisenchlorür auf Pyroxylin gewöhnliche Baumwolle regenerirt wird. An diese früheren Versuche anschliefsend hat nun Holzfaser: Pyroxylin (Schiefsbaumwolle).

(1) Jahresber. f. 1852, 659. — (2) Jahresber. f. 1853, 550.

Pyroxylin (Schiefsbaumwolle). Béchamp jetzt (1) die Einwirkung von Alkalien und reducirenden Substanzen auf das Pyroxylin vollständiger untersucht.

Die Einwirkung der Alkalien auf Pyroxylin bei Gegenwart von Wasser ist eine andere, als die auf die ätherisch-alkoholische Lösung dieses Körpers stattfindende; bei der ersteren sind die Zersetzungsresultate weniger scharf bestimmt. — Leitet man Ammoniak zu der löslichen oder der unlöslichen Modification (2) von Pyroxylin, das mit Wasser getränkt ist, so lange das Gas absorbirt wird, so bildet sich salpeters. Ammoniak; der nach dem Auswaschen des letzteren bleibende Rückstand hat noch das Ansehen des Pyroxylins, brennt noch lebhaft ab, löst sich aber in einer alkoholreicheren Mischung von Alkohol und Aether, als die zur Auflösung des Pyroxylins dienende ist. Läfst man das Ammoniak sehr lange und unter Temperaturerhöhung einwirken, so tritt Bräunung und tiefer greifende Zersetzung ein. — Die beiden Modificationen des Pyroxylins lösen sich in mäfsig concentrirter Lösung von Aetzkali oder Aetznatron. Erwärmt man auf 60 bis 80° und filtrirt dann noch ehe alles Pyroxylin sich gelöst hat, so giebt das Filtrat auf Zusatz verdünnter Säuren einen gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen noch abbrennt aber viel Kohle dabei zurückläfst; er löst sich in siedendem Alkohol und in mit etwas Aether versetztem Alkohol, und die Lösung kann ohne sich zu trüben mit ziemlich viel Wasser vermischt werden; eine bestimmte Zusammensetzung liefs sich für diesen Niederschlag oder die aus seiner Lösung auf Zusatz von ammoniakalischem essigs. Bleioxyd sich abscheidende Bleiverbindung nicht nachweisen. Erwärmt man hingegen die alkalische Lösung längere Zeit auf 50 bis 60°, so bräunt sie sich und Säuren bringen dann

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 338; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 817; J. pr. Chem. LXVIII, 51. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 658.

keinen Niederschlag in ihr hervor; wird etwas vor diesem Zeitpunct die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so läfst sich in ihr ein Gehalt an Zucker (bei längerer Einwirkung des Alkalis wird dieser wieder zerstört) nachweisen, welcher aus der zur Syrupdicke eingedampften Flüssigkeit mittelst starken Alhohols ausgezogen werden kann, und dessen Gährungsfähigkeit nachgewiesen wurde. — In ätherisch-alkoholischer Lösung wird das Pyroxylin durch Ammoniak, wie schon früher (1) besprochen wurde, zu $C_{24}H_{17}O_{17}$, $4\,NO_5$ (bei 100° getrocknet). — Aetzkali entzieht dem Pyroxylin in ätherisch-alkoholischer Lösung noch mehr Salpetersäure, als das Ammoniak. Setzt man zu der zähen Lösung von Pyroxylin in einer Mischung von Aether und Alkohol eine genügende Menge einer alkoholischen Lösung von Kali oder Natron, so erfolgt die Bildung eines gallertartigen Magma's, und auf Zusatz weniger Tropfen Wasser scheidet sich ein pechartiger Körper ab (die überstehende Flüssigkeit enthält fast keine organische Substanz mehr gelöst). Diese pechartige Alkaliverbindung ist unlöslich in Aether und in starkem Alkohol, aber leichtlöslich in Wasser, und aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz einer Säure eine der Kieselgallerte ähnlich sehende Substanz aus, welche nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen amorphe harte gelbliche Stücke bildet. Die so dargestellte Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem 90procentigem Alkohol und ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{24}H_{17}O_{17}$, $3\,NO_5$; die Bildung dieser Substanz geht nach Béchamp vor sich entsprechend der Gleichung $C_{24}H_{17}O_{17}, 5\,NO_5 + 2\,KO = 2(KO, NO_5) + C_{24}H_{17}O_{17}, 3\,NO_5$.

Pyroxylin (Schiefsbaumwolle).

Béchamp, welcher das Pyroxylin und die eben erwähnten von ihm sich ableitenden Substanzen als Salpetersäure enthaltende Verbindungen betrachtet, vergleicht die

(1) Jahresber. f. 1852, 659.

Pyroxylin (Schiefsbaumwolle). Eigenschaften derselben in folgender Weise. — Das Pyroxylin $C_{24}H_{17}O_{17}$, 5 NO_5 *(cellulose pentanitrique)* entsteht bei Behandlung der Baumwolle mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit einem Gemenge von salpeters. Kali und concentrirter Schwefelsäure; findet die Einwirkung in der Kälte statt, so bildet sich eine in alkoholhaltigem Aether unlösliche Modification, während bei etwas erhöhter Temperatur eine lösliche Modification entsteht. Es ist unlöslich in Alkohol und in Essigsäure; es löst sich in rauchender Salpetersäure, und Wasser fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag, von welchem es unerwiesen ist, ob er mit dem Pyroxylin identisch ist; es löst sich in Salzsäure nur in der Wärme und dann unter Zersetzung; es löst sich in mäfsig concentrirter Kalilösung bei dem Erwärmen, und bildet dann an Salpetersäure ärmere Producte. Schwefelwasserstoff scheint auf die Lösung in Aether-Alkohol ohne Einwirkung zu sein. In einer Röhre erhitzt detonirt es bei Temperaturen zwischen 100 und 150°, unter Entwickelung saurer Dämpfe; bei raschem Erhitzen brennt es ab, ohne einen Rückstand an Kohle zu hinterlassen. — Die Verbindung $C_{24}H_{17}O_{17}$, 4 NO_5 *(cellulose tétranitrique)* bildet sich bei Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung der vorhergehenden Verbindung in Aether-Alkohol. Sie löst sich weder in Alkohol noch in Aether, leicht aber in mit wenig Aether versetztem Alkohol oder in mit wenig Alkohol versetztem Aether; sie löst sich nicht in Essigsäure; sie löst sich in rauchender Salpetersäure, und diese Lösung giebt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, welcher mit dem aus einer Lösung von Pyroxylin in gleicher Weise entstehenden identisch zu sein scheint; sie löst sich in Salzsäure nur bei dem Erwärmen und unter Zersetzung; sie löst sich nicht in kalter verdünnter Kalilösung, löst sich aber in concentrirterem wässerigem Kali, und verdünnte Säuren fällen aus dieser Lösung die folgende, an Salpetersäure ärmere Verbindung. Schwefelwasserstoff wirkt langsam auf ihre Lösung in Aether-

Alkohol ein, und Schwefel scheidet sich ab. In einer Röhre allmälig erhitzt entwickelt sie bei 145 bis 150° röthliche Dämpfe und brennt sie bei 158° unter Zurücklassung von etwas Kohle ab.* — Die Verbindung $C_{24}H_{17}O_{17}$, 3 NO_5 *(cellulose trinitrique)* bildet sich, wie S. 683 angegeben, durch Einwirkung von Aetzkali auf die Lösung des Pyroxylins in Aether-Alkohol. Sie löst sich nicht in reinem Aether, aber leicht in mit etwas Alkohol versetztem; sie löst sich in starkem Alkohol schon in der Kälte und Wasser fällt aus dieser Lösung einen äufserst fein zertheilten, bei dem Trocknen zusammenhängend werdenden Niederschlag; sie löst sich wie die vorhergehenden Verbindungen in rauchender Salpetersäure; sie löst sich in Salzsäure und die Lösung wird durch Wasser gefällt, aber bei längerem Erwärmen der salzs. Lösung tritt Zersetzung ein; sie löst sich leicht auch in verdünntem wässerigem Aetzkali und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert abgeschieden. Schwefelwasserstoff wirkt rasch, unter Abscheidung von Schwefel, auf ihre Lösung in Alkohol ein. In einer Röhre allmälig erhitzt entwickelt sie bis 160° keine röthlichen Dämpfe; bei 165° brennt sie plötzlich unter Hinterlassung eines reichlichen Rückstands von Kohle ab. — Béchamp führt zu weiterer Vergleichung noch folgende Beobachtungen über die Eigenschaften des *Xyloïdins* an, welches durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Stärkmehl und Fällung der Lösung mit Wasser erhalten wird und für das er Pelouze's Formel $C_{12}H_9O_9$, NO_5 annimmt. Es ist weder in Aether, noch in Alkohol, noch in einer Mischung beider Flüssigkeiten löslich, löst sich in rauchender und in verdünnter Salpetersäure, löst sich leicht in Essigsäure, löst sich in Salzsäure und wird in dieser Lösung rasch zersetzt, löst sich nicht in verdünntem wässerigem Kali; allmälig erhitzt brennt es erst bei 180 bis 190° ab, unter Zurücklassung einer grofsen Menge von kohligem Rückstand. — Bei Einwirkung von Reductionsmitteln giebt das Xyloïdin wieder Stärkmehl, das Pyroxylin und die von

Pyroxylin (Schiefsbaumwolle).

Pyroxylin (Schiefsbaumwolle). ihm sich ableitenden Verbindungen aber wieder Cellulose. Ueber die Regeneration der letzteren giebt Béchamp, zur Vervollständigung seiner früher in dieser Beziehung gemachten Mittheilungen, Folgendes an.

Schweflige Säure scheint auf Pyroxylin bei Gegenwart von Wasser in der Kälte und in der Wärme ohne Einwirkung zu sein. — Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf das in Aether-Alkohol gelöste Pyroxylin, aber langsam auf die Verbindungen $C_{24}H_{17}O_{17}$, 4 NO_5 und namentlich $C_{24}H_{17}O_{17}$, 3 NO_5 in der Lösung in mit etwas Aether versetztem Alkohol; es scheidet sich Schwefel und dann ein flockiger, in Wasser löslicher Niederschlag aus, in welchem Béchamp eine eigenthümliche Modification der Cellulose vermuthet. — Bezüglich der Einwirkung concentrirter Eisenchlorürlösung auf Pyroxylin fügt Béchamp seinen früheren Angaben (1) hinzu, dafs die Regeneration der Baumwolle unter Bildung von Stickoxyd und Eisenoxyd auch schon in der Kälte, doch viel langsamer als in der Wärme, vor sich geht, und dafs 100 Th. Pyroxylin ihm in verschiedenen Versuchen 55,6 bis 57,8 Th. regenerirte Baumwolle gaben (nach der von ihm angenommenen Formel des Pyroxylins berechnen sich 57,1). Die Regeneration der Baumwolle aus dem Pyroxylin erklärt Béchamp nach der Gleichung : $C_{24}H_{17}O_{17}$, 5 NO_5 + 30 FeO + 3 HO = 15 Fe_2O_3 + 5 NO_2 + $C_{24}H_{20}O_{20}$. In gleicher Weise, wie aus dem Pyroxylin, läfst sich auch aus den Verbindungen $C_{24}H_{17}O_{17}$, 4 NO_5 und $C_{24}H_{17}O_{17}$, 3 NO_5 die Cellulose regeneriren.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Pyroxylins sucht Béchamp zu zeigen, dafs die Formel $C_{24}H_{17}O_{17}$, 5 NO_5 den meisten Analysen, ferner den Ergebnissen der Versuche, wieviel Pyroxylin aus einem gegebenen Gewicht Baumwolle entsteht und wieviel Baumwolle aus dem Pyroxylin

(1) Jahresber. f. 1853, 550.

regenerirt wird, am besten entspricht. In dem Pyroxylin nimmt Béchamp Salpetersäure als einen näheren Bestandtheil an; es sei keine Nitroverbindung wie z. B. das Nitrobenzol, bei dessen Zersetzung durch reducirende Substanzen der ganze Stickstoffgehalt in die neu entstehende organische Verbindung übergeht, sondern es verhalte sich wie eigentliche salpeters. Verbindungen. Als Beweise für diese Betrachtungsweise führt Béchamp an die Bildung von salpeters. Salz bei Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf das Pyroxylin; das Freiwerden von Salpetersäure, wenn man Pyroxylin mit Schwefelsäure, die mit ihrem Aequivalent Wasser verdünnt ist, behandelt (es tritt weder Auflösung noch Temperaturerhöhung ein; die nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit enthält Salpetersäure); endlich die Bildung von Ammoniak bei Behandlung des Pyroxylins mit essigs. Eisenoxydul (er fand, deſs auch bei Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure auf salpeters. Salze die Säure der letzteren zu Ammoniak umgewandelt wird). Nach Béchamp's Ansicht gehört das Pyroxylin und die von ihm sich ableitenden, an Salpetersäure ärmeren Verbindungen ebenso wie die aus Stärkmehl, Glycerin, Mannit u. a. bei Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Producte mit salpeters. Aethyloxyd und mit den Verbindungen, die aus Glycerin oder ähnlichen Substanzen und Säuren entstehen, in Eine Categorie. Pyroxylin (Schiefsbaumwolle).

In der Rinde und den Blättern der Zitterpappel *(Populus tremula)* hatte Braconnot (1) 1830 eine als *Populin* bezeichnete eigenthümliche Substanz entdeckt. Untersuchungen darüber von Piria, deren schon im Jahresber. f. 1852, S. 660 nach einer vorläufigen Mittheilung erwähnt Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Populin.

(1) Ann. ch. phys. [2] XLIV, 296; Berzelius' Jahresber. XI, 286.

Populin. wurde, sind jetzt vollständiger bekannt geworden (1). Das Populin bildet, aus wässeriger oder weingeistiger Lösung krystallisirt, eine leichte weifse, aus äufserst feinen Nadeln bestehende Masse. Es löst sich wenig in kaltem Wasser (bei 9° in dem 1896fachen Gewicht), reichlicher in heifsem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Das krystallisirte Populin ist $C_{40}H_{22}O_{16} + 4\,HO$; es beginnt bei 35 bis 40° Wasser zu verlieren, wird schon unter 100° wasserfrei (zu $C_{40}H_{22}O_{16}$), und schmilzt bei 180° zu einer farblosen, bei dem Erkalten glasartig erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich stechend riechende, sich zu feinen Nadeln condensirende Dämpfe (wahrscheinlich von Benzoësäure); Bräunung des geschmolzenen Populins tritt erst bei etwa 220° ein, und die so weit erhitzte Substanz giebt nach dem Auflösen in einer siedenden Mischung von Alkohol und Wasser noch unverändertes Populin; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Entwickelung aromatisch riechender entzündlicher Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstands. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Populin amaranthroth. Schwache Salpetersäure löst es erst bei dem Kochen, und die gelbe Lösung entwickelt bei längerem Sieden nach Salicylwasserstoff riechende Dämpfe; durch Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. wird das Populin zu Benzohelicin (S. 690); mit gewöhnlicher Salpetersäure giebt es bei dem Erwärmen unter lebhafter Einwirkung und Entwickelung salpetriger Dämpfe eine gelbe Lösung, aus welcher nach dem Concentriren gelbliche Krystalle (wahrscheinlich von Nitrobenzoësäure und von Pikrinsäure) sich ausscheiden, während die Mutterlauge Oxalsäure enthält. Mit einer Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure erwärmt entwickelt es Dämpfe von Salicylwasserstoff. Durch verdünnte

(1) Cimento I, 198; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVI, 375; J. pr. Chem. LXVII, 274; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 366; Arch. ph. nat. XXXI, 172.

Populin.

Salzsäure wird es gelöst und bei dem Kochen zersetzt, unter Bildung von Saliretin, Benzoësäure und Traubenzucker. Das Populin als eine gepaarte Verbindung dieser drei Substanzen zu betrachten, hindert die Bildung von Salicylwasserstoff bei Einwirkung von Schwefelsäure und chroms. Kali auf das Populin; Piria betrachtet das letztere vielmehr als eine gepaarte Verbindung aus Saligenin, Traubenzucker und Benzoësäure, bei deren Zersetzung zunächst Ausscheidung des Saligenins erfolge, welches bei weiterer Einwirkung von Säure zu Saliretin werde :



$$\underset{\text{Populin}}{C_{40}H_{22}O_{16}} + 4\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}.$$

Bei längerem Zusammenstehen des Populins mit Wasser, etwas faulendem Caseïn und kohlens. Kalk in der Wärme zersetzt es sich unter Bildung von Saligenin, milchs. und benzoës. Kalk.

Da das Salicin eine gepaarte Verbindung von Saligenin und Traubenzucker ist, erschien es als möglich, durch Ausscheidung der Benzoësäure aus dem Populin dieses in Salicin umzuwandeln, und bei Einwirkung von Baryt oder Kalk auf Populin tritt diese Umwandlung in der That ein. Die durch Kochen von Populin mit Barytwasser oder Kalkmilch erhaltene Lösung enthält benzoës. Salz; fällt man die Benzoësäure mittelst (von überschüssiger Säure freien) Eisenchlorids, aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Eisen mittelst Kalkmilch und den überschüssigen Kalk mittelst Kohlensäure, so giebt das hinlänglich concentrirte Filtrat Krystalle von Salicin. Die Menge der bei dieser Umwandlung sich bildenden Benzoësäure ist der nach den obigen Formeln sich berechnenden genau entsprechend. Das auf diese Art künstlich dargestellte Salicin hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{18}O_{14}$ des natürlichen Salicins und dieselben Eigenschaften (das spec. Gew. des künstlichen Salicins wurde = 1,4257, des natürlichen = 1,4338 bei

Populin. 26° gefunden; 100 Wasser lösten bei 11°,5 3,299 künstliches und 3,376 natürliches Salicin; bezüglich des optischen Verhaltens vgl. Jahresber. f. 1852, 179). — Auch durch Ammoniak kann das Populin zu Salicin umgewandelt werden. Bei dem Erhitzen von Populin mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° bilden sich Salicin, benzoës. Aethyl und Benzamid. Ammoniakgas wirkt auf das Populin selbst bei 150° nicht ein.

Zur Darstellung des oben (S. 688) erwähnten *Benzohelicins* läfst man auf 1 Th. Populin 10 bis 12 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. einwirken, wo nach wenigen Minuten gelbe Färbung der Flüssigkeit und Auflösung des Populins eintritt und einige Minuten später das Benzohelicin zu krystallisiren beginnt (eine weitere Menge desselben wird aus der von den Krystallen abgegossenen sauren Flüssigkeit durch Verdünnen derselben mit Wasser erhalten). Es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt (bei dem Filtriren einer siedenden Lösung desselben krystallisiren die ersten Tropfen bei dem Erkalten und von diesen Krystallen aus pflanzt sich die Krystallisation auf die folgenden Mengen des Filtrats fort; wird nachher durch Erwärmen wieder Alles in Lösung gebracht, so krystallisirt die ruhig erkaltende Flüssigkeit nicht, sondern gesteht zu einer gallertartigen Masse). Es ist dem Helicin ähnlich, und krystallisirt wie dieses in Büscheln seideartiger Nadeln. Seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{20}O_{16}$; bei dem Erwärmen verliert es kein Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es langsam eine gelbe geruchlose Lösung, die aber bei dem Verdünnen mit Wasser unter Entfärbung den Geruch nach Salicylwasserstoff entwickelt. Dämpfe des letzteren entwickeln sich auch bei dem Kochen des Benzohelicins mit Salzsäure; aus der Flüssigkeit krystallisirt bei dem Erkalten Benzoësäure. Aetzende Alkalien verändern das Benzohelicin in der Kälte

nicht, aber bei dem Kochen mit Kalilösung entsteht eine intensiv goldgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei dem Neutralisiren des Kali's mit Schwefelsäure Salicylwasserstoff und bei dem Erkalten Benzoësäure ausscheidet, während Traubenzucker gelöst bleibt. Populin.



$$\underset{\text{Benzohelicin}}{C_{40}H_{20}O_{16}} + 4\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Salicylwasserstoff}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}.$$

Durch Synaptase wird das Benzohelicin nicht zersetzt. — Bei der Bildung desselben scheint die Salpetersäure dem im Populin enthaltenen Saligenin 2 Aeq. Wasserstoff zu entziehen und es zu Salicylwasserstoff umzuwandeln, welcher mit der Benzoësäure und dem Traubenzucker zu der gepaarten Verbindung, dem Benzohelicin, vereinigt bleibt. — Wie das Populin zu Salicin läfst sich das Benzohelicin zu Helicin umwandeln, wenn man es mit Wasser und einer auf das entstehende Helicin nicht einwirkenden Base, z. B. Magnesia, kocht; die Flüssigkeit enthält alsdann benzoës. Salz und Helicin.

Piria stellt bei allgemeinerer Betrachtung solcher gepaarter Verbindungen, welche durch das Zusammentreten von mehr als 2 Substanzen entstehen, folgenden Satz auf. Vereinigen sich n Bestandtheile zu einer gepaarten Verbindung, so geschieht diefs unter Elimination von 2 (n — 1) Aeq. Wasser. Bei der Paarung von 2 Körpern (dem gewöhnlichsten Fall) scheiden sich 2, bei der von 3 Körpern (z. B. zu Populin oder Benzohelicin) 4, bei der von 4 Körpern 6, bei der von 5 Körpern 8 Aeq. Wasser aus; als ein Beispiel für letzteren Fall führt Piria das Amygdalin $C_{40}H_{27}NO_{22}$ an; welches als aus der Paarung von 5 Atomgruppen (1 Atom Benzoylwasserstoff = $C_{14}H_6O_2$, 2 Atomen Traubenzucker = 2 $C_{12}H_{12}O_{12}$, 1 Atom Ameisensäure = $C_2H_2O_4$ und 1 Atom Ammoniak = NH_3) unter Elimination von 8 Aeq. Wasser hervorgegangen betrachtet werden kann.

Eigenthümliche Stoffe in den s. g. Jalappaharzen.

W. Mayer (1) hat seine Untersuchungen über die s. g. Jalappaharze, deren schon in dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 612 kurz erwähnt wurde, ausführlicher mitgetheilt. Bei einer früheren Arbeit (2) über das Harz der s. g. knolligen Jalappawurzel (der Rhizome von *Convolvulus Schiedeanus*) hatte er gefunden, dafs der Hauptbestandtheil desselben eine gepaarte Zuckerverbindung ist; er hat jetzt das Harz der s. g. stängeligen Jalappawurzel (der Rhizome von *Convolvulus orizabensis*) untersucht und für dieses eine ähnliche chemische Constitution wie für das erstere Harz gefunden.

Jalappin.

Das aus den Rhizomen von *Convolvulus orizabensis* durch Ausziehen derselben mit Weingeist, nachdem sie vorher mit kochendem Wasser erschöpft worden, erhaltene Harz ist eine braune, spröde, auf den Bruchflächen glänzende, leicht zerreibliche, eigenthümlich riechende Masse, die sich vollständig in Alkohol und in Aether löst (die alkoholische Lösung des Harzes von *Convolvulus Schiedeanus* wird hingegen durch Aether gefällt). Um daraus den Hauptbestandtheil, das *Jalappin*, rein darzustellen, löst man das rohe Harz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und kocht sie dann wiederholt mit frisch geglühter Knochenkohle, versetzt das Filtrat mit essigs. Bleioxyd und wenig Ammoniak so lange ein Niederschlag entsteht (dieser ist schmutzig grünbraun, pflasterartig zusammenklebend, der Quantität nach gering), behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, erwärmt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei, filtrirt, destillirt aus dem schwach gelblich gefärbten Filtrat den Weingeist ab, knetet das rückständige Harz mehrmals mit kochendem Wasser, löst es dann in reinem Aether und

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 267; Pharm. Centr. 1855, 797; Ann. ch. phys. [3] XLV, 494; Cimento II, 223. — (2) Jahresber. f. 1852, 631.

erhält es nach dem Verdunsten dieser Lösung fast weifs, geruch- und geschmacklos und frei von Asche. Es enthält dann noch eine sehr geringe Menge einer flüchtigen Säure in gebundenem Zustand, welche der durch Behandlung mit Alkalien daraus darzustellenden Jalappinsäure (vgl. unten) einen eigenthümlichen Geruch mittheilt und von welcher es in keiner Weise ganz frei zu erhalten war. Das Jalappin ist amorph, sehr schwach gelblich gefärbt, gepulvert weifs, in dünnen Schichten durchsichtig und farblos, völlig wasserfrei auch bei 100° spröde; es schmilzt über 150° zu syrupdicker gelblicher klarer Flüssigkeit und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit heller rufsender Flamme und unter Ausstofsung eines brenzlichen kratzenden Geruchs. Es löst sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether, ist auch in Holzgeist, Benzol und Terpentinöl löslich; in Essigsäure löst es sich leicht und ohne Zersetzung. Es zeigt in weingeistiger Lösung kaum merkliche saure Reaction. Nach den Resultaten der Analysen und den Umwandlungsproducten des Jalappins giebt ihm Mayer die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$. Jalappin.

In caustischen Alkalien und alkalischen Erden löst sich das Jalappin in der Kälte langsam, bei dem Kochen rasch; es geht dabei unter Aufnahme von Wasser in eine in Wasser lösliche Säure, *Jalappinsäure*, über. Zur Darstellung derselben kocht man das Jalappin mit Barytwasser bis es sich vollständig gelöst hat und Säuren in der Lösung keine Fällung desselben bewirken, fällt nach dem Erkalten den Baryt mittelst vorsichtig zugesetzter Schwefelsäure und die überschüssige Schwefelsäure durch etwas Bleioxydhydrat, entfernt aus dem Filtrat den Bleigehalt mittelst Schwefelwasserstoff, läfst die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei aufkochen und filtrirt. Die so erhaltene Lösung von Jalappinsäure ist farblos (bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich etwas) und besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich wie *Siliqua dulcis*. Dieser Geruch beruht auf der Beimengung einer geringen Menge

Jalappin. einer flüchtigen Säure, die schon in dem angewendeten Jalappin (S. 693) enthalten war und sich bei längerer Destillation der Lösung von Jalappinsäure unter Ersetzung des verdampfenden Wassers verflüchtigen läfst; aus dem syrupdicken Rückstand schied sich nach einigen Tagen eine kleine Menge Jalappinolsäure (S. 696) krystallinisch aus, ohne dafs sich indessen zugleich Zucker gebildet hätte. Die von der flüchtigen Säure befreite und von der ausgeschiedenen Jalappinolsäure getrennte, bei dem längeren Kochen etwas gefärbte Lösung von Jalappinsäure wurde durch Behandeln mit Thierkohle und durch Kochen mit etwas Bleioxydhydrat und Behandeln mit Schwefelwasserstoff wieder entfärbt. Die durch Abdampfen dieser Lösung erhaltene Jalappinsäure ist amorph, schwach gelblich, durchscheinend, glänzend, spröde, sehr hygroscopisch, geruchlos, kratzend und dann süfslich schmeckend; sie erweicht erst über 100°, schmilzt bei etwa 120° zu einer syrupdicken unklaren Flüssigkeit, die sich etwas stärker erhitzt bald zersetzt. Bei 100° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung $C_{68}H_{59}O_{35} = C_{68}H_{56}O_{32} + 3\,HO$; sie entsteht also aus dem Jalappin durch Aufnahme von 3 Aeq. Wasser. Sie löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol und in Aether; sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus. In der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer neutralen Alkalisalze bringen von Metallsalzen nur basische Bleisalze Niederschläge hervor. Die Jalappinsäure ist dreibasisch; in $C_{68}H_{56}O_{32} + 3HO$ werden 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser durch eine Basis ersetzt, je nach dem Mengenverhältnifs der Säure zu der Basis und der Dauer der Einwirkung; sehr leicht entstehen Gemenge verschiedener Salze.

Durch Mineralsäuren wird das Jalappin und die Jalappinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme zu Zucker und einem als *Jalappinol* bezeichneten weifsen krystallinischen fettartigen Körper gespal-

ten (1). Zur Darstellung des letzteren versetzt man am Besten eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Jalappinsäure mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure; die Flüssigkeit zeigt nach 1 Tag Trübung und wird nach 6 bis 8 Tagen zu einem dicken Brei von langen weifsen verfilzten Krystallen, die man durch Waschen mit etwas kaltem Wasser und mehrmaliges Umschmelzen in warmem Wasser, Behandeln mit Kohle in weingeistiger Lösung und Krystallisiren aus Weingeist reinigt (eine heifs gesättigte weingeistige Lösung erstarrt bei dem Erkalten zu einem Brei von blumenkohlartigen weifsen Krystallen). Das Jalappinol schmilzt bei 62 bis 62°,5, erstarrt bei 59°,5, ist nach dem Schmelzen weifs, krystallinisch, hart und spröde; es ist geruchlos, schmeckt kratzend; es löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; es reagirt in weingeistiger Lösung sehr schwach sauer. Seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{31}O_7$. Es verbindet sich mit ätzenden Alkalien oder Baryt, enthält aber aus diesen Verbindungen abgeschieden Jalappin.

(1) Emulsin bewirkt wahrscheinlich diese Spaltung gleichfalls; bei einem Versuche wurde Jalappinsäure in wässeriger Lösung durch eine Emulsion von süfsen Mandeln bei 36 bis 38° allmälig zu Jalappinol und Zucker zersetzt, bei einem andern Versuche mit reinem Emulsin, wobei vielleicht die Temperatur zu hoch gesteigert wurde, nicht. — Das durch Kochen einer verdünnten wässerigen Lösung von Jalappinsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhaltene Jalappinol enthält noch andere Substanzen, ist gelblich gefärbt und wird nicht spröde. Wird es mit Barytwasser gekocht und die nach dem Erkalten vom jalappinols. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig concentrirt, so krystallisirt in weifsen seideglänzenden Nadeln ein Barytsalz mit 11,4 bis 11,8 pC. Baryt (aus der syrupdicken Mutterlauge von diesem Salz läfst sich noch etwas jalappins. Baryt erhalten). Dieses Barytsalz ist BaO, $C_{36}H_{49}O_{35}$, die darin enthaltene Säure im freien Zustand $C_{36}H_{50}O_{36}$. Mayer ist der Ansicht, letztere Säure, welche sich als eine gepaarte Zuckerverbindung erwies, enthalte auf 1 $C_{32}H_{29}O_5$ (wasserfrei gedachte Jalappinolsäure) 2 $C_{12}H_{10}O_{10}$ + HO, während er in der Jalappinsäure auf 1 $C_{32}H_{29}O_5$ 3 $C_{12}H_{10}O_{10}$ annimmt (vgl. S. 698.).

Jalappin. 1 Aeq. Wasser weniger und zeigt sich in eine Säure $C_{32}H_{30}O_6$, *Jalappinolsäure*, umgewandelt. Diese Säure entsteht auch bei Einwirkung von schmelzendem Alkalihydrat auf Jalappin und Jalappinsäure, wobei sich zunächst Zucker und Jalappinol, dann sofort unter Wasserstoffentwickelung Oxalsäure und Jalappinolsäure bilden. Durch Schmelzen von Natronhydrat mit etwa ¼ Wasser, allmäliges Eintragen von Jalappin (das Aetznatron mufs in grofsem Ueberschufs vorhanden sein), vorsichtiges Erhitzen bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, Uebergiefsen der erkalteten Masse mit Wasser, Neutralisiren des gröfsten Theils des Alkalis durch Säuren, Auswaschen des nach einigen Stunden sich ausscheidenden Alkalisalzes, Schmelzen desselben in mit Säure versetztem heifsem Wasser, Lösen der ausgeschiedenen Substanz in Weingeist, Behandeln derselben mit Thierkohle und Zusatz von viel heifsem Wasser zu der etwas concentrirten weingeistigen Lösung erhält man die Jalappinolsäure als eine bei dem Erkalten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidende weifse krystallinische Schichte. Auch aus dem Jalappinol läfst sie sich leicht rein erhalten durch Zusatz der kochenden weingeistigen Lösung desselben zu heifsem Barytwasser, Kochen der Flüssigkeit während einiger Minuten, Auswaschen des bei dem Erkalten ausgeschiedenen jalappinols. Baryts und Zersetzen desselben mittelst Salzsäure. Die reine Jalappinolsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, schmilzt bei 64 bis 64°,5, erstarrt bei 61,5 bis 62°, ist weifs, strahlig krystallinisch, geruchlos, schmeckt kratzend, krystallisirt aus den (sauer reagirenden) Lösungen in Weingeist und in Aether; nach dem Trocknen bei 100° ist ihre Zusammensetzung $C_{32}H_{30}O_6$. Ihr Barytsalz löst sich nur wenig in kochendem Wasser, etwas leichter in einer kochenden Mischung von Wasser und Weingeist und krystallisirt in mikroscopischen Nadeln, bei 120° getrocknet $BaO, C_{32}H_{29}O_5$; einfach-essigs. Bleioxyd fällt aus einer mit wenig Tropfen Ammoniak versetzten weingeistigen

Lösung von Jalappinolsäure einen weifsen amorphen Niederschlag, bei 120° getrocknet PbO, $C_{32}H_{29}O_5$; die Lösung der Säure in Ammoniak verliert bei dem Abdampfen letzteres, erstarrt bei einer gewissen Concentration bei dem Abkühlen zu blumenkohlartigen Krystallgruppen eines Salzes $NH_4O, C_{32}H_{29}O_5 + HO, C_{32}H_{29}O_5$, und hinterläfst weiter abgedampft eine zähe, sauer reagirende, in Wasser lösliche Masse. Jalappin.

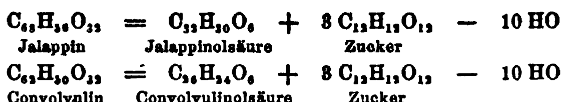
Jalappin, Jalappinsäure und Jalappinolsäure geben mit Salpetersäure von mittlerer Stärke oder mit rauchender Salpetersäure Oxalsäure und *Ipomsäure.* Der Vorgang bei der Zersetzung und die Operationen zur Reinigung der Ipomsäure, für welche die Zusammensetzung $C_{10}H_9O_4$ oder $C_{20}H_{18}O_8$ bestätigt gefunden wurde, sind dieselben, wie sie Mayer in seiner früheren Untersuchung (1) über das Harz der s. g. knolligen Jalappawurzel (von *Convolvulus Schiedeanus*) beschrieben hatte.

Bezüglich der Substanzen, welche Mayer aus dem letzteren Harze erhielt, hat er jetzt andere Benennungen und etwas abgeänderte Formeln vorgeschlagen, welche den Resultaten der älteren Analysen und neuer vervollständigender Untersuchungen entsprechen und die Beziehungen zwischen dem Harz von *Convolvulus Schiedeanus* und dem von *Convolvulus orizabensis* besser hervortreten lassen. Der früher (2) als *Rhodeoretin* benannten und als $C_{72}H_{60}O_{36} + HO$ betrachteten Substanz giebt er jetzt die Bezeichnung *Convolvulin* und die Formel $C_{62}H_{50}O_{32}$; der früher (3) als *Rhodeoretinsäure* bezeichneten und als $C_{72}H_{62}O_{38} + 2\,HO$ betrachteten Substanz giebt er jetzt den Namen *Convolvulinsäure* und die Formel $C_{62}H_{50}O_{32}$, 3 HO und betrachtet sie entsprechend wie die Jalappinsäure als eine dreibasische Säure. Den bei Spaltung des Convolvulins oder der Convolvulinsäure durch Säuren neben Zucker entstehenden Convolvulin.

(1) Jahresber. f. 1852, 636. — (2) Daselbst, 631 f. — (3) Daselbst, 632 f.

Convolvulin. Körper, früher (1) *Rhodeoretinol* oder *Rhodeoretinolsäure* genannt und als $C_{36}H_{34}O_{10}$ betrachtet, bezeichnet er jetzt als *Convolvulinol* und giebt ihm die Formel $C_{26}H_{24}O_6$, HO; mit Basen verbunden und aus diesen Verbindungen wieder abgeschieden wird dasselbe zu *Convolvulinolsäure* $C_{26}H_{24}O_6$, einem bei 42 bis 42°,5 schmelzenden und bei 36° erstarrenden, dem Convolvulinol im Uebrigen ähnlichen, aber stärker sauer reagirenden Körper.

Mayer betrachtet die Hauptbestandtheile der beiden Jalappaharze, das Jalappin und das Convolvulin, als analoge gepaarte Verbindungen von Zucker mit Säuren, der Jalappinolsäure und der Convolvulinolsäure. Eine vollständige Spaltung zu Zucker und dem anderen Bestandtheil, so dafs sich genaue quantitative Resultate hätten erhalten lassen, war nicht möglich; in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben nur, dafs auf 1 Aeq. Jalappinolsäure und Convolvulinolsäure in dem Jalappin und dem Convolvulin mehr als 2 Aeq. Zucker enthalten sind. Mayer giebt als den einfachsten Ausdruck für alle bei seiner Untersuchung erhaltenen Resultate die Beziehungen :



$$\underset{\text{Jalappin}}{C_{68}H_{56}O_{32}} = \underset{\text{Jalappinolsäure}}{C_{32}H_{30}O_6} + \underset{\text{Zucker}}{3\,C_{12}H_{12}O_{12}} - 10\,HO$$

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C_{62}H_{50}O_{32}} = \underset{\text{Convolvulinolsäure}}{C_{26}H_{24}O_6} + \underset{\text{Zucker}}{3\,C_{12}H_{12}O_{12}} - 10\,HO$$

Jalappin und Convolvulin, und ebenso die darin mit Zucker gepaarten Säuren, sind homolog; die Zusammensetzungsdifferenz ist $3\,C_2H_2$.

Quercitrin. Hlasiwetz (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs das in der Rinde der *Quercus tinctoria* vorkommende Quercitrin, welches Rigaud (3) als eine gepaarte Verbindung von Zucker und Quercetin erkannte, dieselben Eigenschaften hat, wie die Rutinsäure, welche aus *Ruta graveolens*

(1) Jahresber. f. 1852, 634. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 375; J. pr. Chem. LXVII, 97; Chem. Centr. 1856, 57; ferner Ann. Ch. Pharm. XCVI, 123. — (3) Jahresber. f. 1854, 615.

dargestellt von Bornträger (1) genauer untersucht, von Rochleder und Hlasiwetz (2) in den Kapern und von W. Stein (3) in den s. g. chinesischen Gelbbeeren aufgefunden worden war. Er bemerkt, dafs auch die von Stein für die Zusammensetzung der aus Essigsäure krystallisirten Rutinsäure gefundenen Resultate (Stein hatte diese durch $C_{12}H_7O_7$ ausgedrückt) nahezu mit der von Rigaud für das Quercitrin aufgestellten Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ übereinstimmen; dafs ferner die Zusammensetzung der aus Wasser krystallisirten Rutinsäure, welche Bornträger, Rochleder u. Hlasiwetz und Stein analysirten, sich durch $C_{36}H_{19}O_{21} + 3 HO$ ausdrücken läfst. Hlasiwetz selbst fand jetzt auch, dafs die s. g. Rutinsäure aus Kapern bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dieselben Mengen Zucker (44,5 pC.) und Quercetin (58,0 pC.) giebt, welche nach Rigaud's Formeln aus dem Quercitrin entstehen, und dafs das aus der Rutinsäure erhaltene Quercetin alle Eigenschaften des aus dem Quercitrin dargestellten besitzt. Er betrachtet hiernach Rutinsäure und Quercitrin als identisch, und hebt noch hervor, dafs auch mehrere der von Buchner (4) für das Rhamnoxanthin angegebenen Eigenschaften mit denen des Quercitrins übereinstimmen. Quercitrin.

Als gepaarte Zuckerverbindungen betrachtet H. Ludwig (5) das Pikrotoxin und das Digitalin von Walz (6), sofern durch Kochen derselben mit verdünnter Salzsäure eine Flüssigkeit erhalten werde, welche Kupferoxydul aus alkalischer Kupferoxydlösung reducirt. Auch das Amygdalin lasse sich so zu blausäurehaltigem Bittermandelöl und Zucker spalten. Pikrotoxin. Digitalin.

Für das aus dem Phloridzin durch Einwirkung von Säuren neben Zucker entstehende *Phloretin* waren, ebenso wie für Phloridzin: Phloretin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LIII, 385; Berzelius' Jahresber. XXV, 504. — (2) Jahresber. f. 1851, 561 f. — (3) Jahresber. f. 1853, 535. — (4) Jahresber. f. 1853, 536. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 188. — (6) Jahresber. f. 1851, 568.

Phloretin. das Phloridzin (1), sehr verschiedene Formeln vorgeschlagen worden. Die von Liebig (2) aufgestellte Formel $C_{30}H_{15}O_{10}$ wurde später von Roser als die wahrscheinlichste betrachtet, während Strecker dafür die Formel $C_{30}H_{14}O_{10}$ ableitete (3). Für die erstere Formel sprach sich jetzt Hlasiwetz (4) aus, welcher zur Erforschung der chemischen Natur des Phloretins die Zersetzung desselben durch caustische Alkalien untersuchte. Es entstehen hierbei zwei krystallisirbare Zersetzungsproducte, eine Säure und ein indifferenter Körper, zu deren Darstellung folgendes Verfahren sich als das zweckmäfsigste erwies. Phloretin wird in Kalilauge von 1,25 spec. Gew. gelöst (etwa 200 Cubikcentimeter auf 1 Loth Phloretin) und kochend eingedampft bis die Masse dick und breiig geworden ist (bei dem Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse würde die Zersetzung weiter gehen), die wiederaufgelöste Masse mit Kohlensäure behandelt, um das Aetzkali in kohlens. Salz zu verwandeln, dann eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. In den alkoholischen Auszug geht das Kalisalz der neuen Säure, während die gröfste Menge des indifferenten Körpers bei dem kohlens. Kali bleibt. Aus der alkoholischen Lösung wird das Kalisalz durch Zusatz von Aether ausgeschieden (bei dem Eindampfen oder Abdestilliren des Alkohols aus der Lösung würde Bräunung und theilweise Zersetzung eintreten); die unten sich ansammelnde dicke ölige Schichte wird von der überstehenden alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser verdünnt und von einem Rückhalt an Aether durch Kochen befreit, zur Syrupdicke eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt; die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Brei von Krystallen der neuen Säure, welche durch Auspressen, Lösen in Al-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 543. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXX, 220. — (3) Jahresber. f. 1850, 544. — (4) Wien. Acad. Ber. XVII, 382; J. pr. Chem. LXVII, 105; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 33; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 118; Chem. Gaz. 1856, 81.

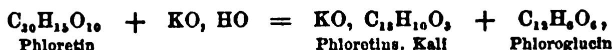
kohol (wobei etwas Chlorkalium zurückbleibt) und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die neue, von Hlasiwetz als *Phloretinsäure* (1) bezeichnete Säure krystallisirt aus der wässerigen und der ätherischen Lösung leicht in grofsen Prismen, verändert sich nicht an der Luft, reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus kohlens. Salzen aus; sie verliert bei 100° und bei dem Schmelzen Nichts an Gewicht; sie schmilzt bei 128 bis 130° zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{18}H_{11}O_6$. Sie verhält sich gegen Reagentien ähnlich wie die Säuren der Flechten; sie färbt sich mit Ammoniak an der Luft roth, mit Bleichkalklösung vorübergehend rothbraun, mit Eisenchlorid grün. Metallsalze fällen ihre wässerige Lösung nicht, essigs. Bleioxyd und salpeters. Quecksilbersalze ausgenommen. Sie bildet neutral reagirende, meist leicht krystallisirende Salze. Durch Auflösen der kohlens. Salze von Kali, Natron, Magnesia, Baryt und Zinkoxyd und Krystallisirenlassen wurden die phloretins. Salze dieser Basen dargestellt (am schönsten krystallisiren das Baryt- und das Zinksalz), durch Fällen des Natronsalzes mit salpeters. Silberoxyd das Silbersalz; die bei 100° getrockneten Salze haben die Zusammensetzung RO, $C_{18}H_{10}O_5$. Phloretin.

Der neben der Phloretinsäure bei der Zersetzung des Phloretins durch ätzende Alkalien sich bildende indifferente Körper, welchen Hlasiwetz als *Phloroglucin* bezeichnet, wird in der Art erhalten, dafs man den nach dem Ausziehen des rohen phloretins. Kalis mittelst Alkohol bleibenden Rückstand, in welchem sich das Phloroglucin mit kohlens. Kali findet, in Wasser löst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zu deutlich saurer Reaction versetzt, dann die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen schwe-

(1) Stas (Ann. Ch. Pharm. XXX, 205; Berzelius' Jahresber. XIX, 536) nannte *Phloretinsäure* die bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phloridzin und Phloretin sich bildende Säure.

Phloretin. fels. Kali auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft, und den Rückstand mit starkem Alkohol oder mit Aether versetztem Alkohol auskocht (1), aus dem Auszug das Lösungsmittel abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst und diese Lösung zur Krystallisation bringt. Das so dargestellte Phloroglucin schmeckt intensiv süfs; es hat die gröfste Aehnlichkeit mit Orcin, z. B. im Verhalten gegen Lösungsmittel, Metallsalze, Alkalien, Ammoniak, Bleichkalk u. a., und läfst sich eben so schwer reinigen und farblos erhalten wie das Orcin. Es krystallisirt in rhombischen Formen; die Krystalle verwittern in der Wärme. Bei 100° kann es ohne Zersetzung getrocknet werden, aber bei etwas höherer Temperatur zeigt es Färbung; es schmilzt erst bei etwa 220° (die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch) und sublimirt bei stärkerem Erhitzen theilweise. Dem aus Wasser krystallisirten Phloroglucin giebt Hlasiwetz nach seinen Analysen die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, dem getrockneten oder aus Aether krystallisirten $C_{12}H_6O_6$; einem Brom-Substitutionsproduct, welches sich bei allmäligem Zusatz von Brom zu einer ziemlich concentrirten Lösung von Phloroglucin in prismatischen Krystallen ausscheidet, $C_{12}H_3Br_3O_6$ (nach dem Trocknen bei 100°; lufttrocken enthält es noch 6 Aeq. Wasser); der Bleiverbindung, welche durch Fällen einer Lösung von Phloroglucin mit basisch-essigs. Bleioxyd, rasches Auswaschen, Auspressen, Trocknen im leeren Raum und dann bei 100° erhalten wurde, $C_{12}H_6O_6 + 4\,PbO$.

Bei Einwirkung ätzender Alkalien auf Phloretin bilden sich aufser Phloretinsäure und Phloroglucin keine anderen Producte; Hlasiwetz giebt für die Zersetzung die Gleichung:



$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{30}H_{15}O_{10}} + KO, HO = \underset{\text{Phloretins. Kali}}{KO, C_{18}H_{10}O_5} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_{12}H_6O_6},$$

(1) Das reine Phloroglucin löst sich leicht in Alkohol, das mit kohlens. Alkalien verbundene nicht.

und vergleicht diese Zersetzung mit der einer zusammengesetzten Aetherart durch Alkalien. Er bespricht noch die Aehnlichkeiten, welche das Phloretin und seine Spaltungsproducte mit Bestandtheilen von Flechten und Zersetzungsproducten derselben zeigen. Phloretin.

Nach einer Mittheilung Chevreul's (1) wurde die von Huber vor längerer Zeit gemachte Wahrnehmung, dafs eine geringe Menge Terpentinöldampf in einem eingeschlossenen Raum das Keimen von Samenkörnern verhindert und Körner, die schon gekeimt haben, tödtet, bestätigt gefunden. — Gladstone (2) hat zur Entscheidung der Frage, ob Kohlensäuregehalt der Luft direct oder nur indirect (durch Schmälerung des Sauerstoffgehaltes) das Keimen verhindere, versucht, Samenkörner in einer Atmosphäre keimen zu lassen, welche statt des Stickstoffgehaltes der gewöhnlichen Luft Kohlensäure enthielt; die Körner faulten ohne zu keimen. Er hat auch seine Versuche über die Einwirkung der verschiedenen Lichtstrahlen auf das Keimen und die Entwickelung von Pflanzen (3) fortgesetzt, ohne indefs zu bestimmten Resultaten zu kommen. Pflanzenchemie. Keimen.

Hellriegel (4) hat die chemischen Vorgänge bei dem Keimen der ölgebenden Samen untersucht. Er wählte zu dieser Untersuchung die Samen des Winterrapses, für welche er vor dem Keimen und in den verschiedenen Perioden desselben die näheren organischen Bestandtheile und die Elementarzusammensetzung zu bestimmen suchte; auch die während des Keimens sich gasförmig ausscheidenden Producte wurden untersucht. Wir können hier nicht auf die einzelnen Zahlenresultate eingehen, sondern nur die Schlufsfolgerungen angeben, zu welchen Hellriegel ge-

(1) An dem S. 705 angef. Ort. — (2) Chem. Gaz. 1855, 420. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 641. — (4) J. pr. Chem. LXIV, 94; die Resultate auch Pharm. Centr. 1855, 216.

Keimen. langt. Bei dem Keimen löse das eingesaugte Wasser das Eiweifs und die übrigen löslichen Bestandtheile. Das Eiweifs zersetze sich und zwar wahrscheinlich so, dafs es sich zum Theil in eine unlösliche Modification umwandele, zum Theil mit dem Oele in Verbindung trete. Dadurch bedingt trete eine starke Oxydation des fetten Oeles ein, während der vorhandene Rohrzucker in Krümelzucker übergehe, sich weiter zu Pflanzenfaser umbilde und zum Aufbau der neuen Zellen der Radicula verwendet werde. Das Würzelchen sprenge seine Samenschale und damit beginne eine stetige und gleichförmige Zersetzung des Oels; dasselbe gebe auf der einen Seite fortwährend einen Theil seines Kohlenstoffes und Wasserstoffes als Kohlensäure und Wasser ab und liefere durch diese langsame Oxydation dem Keime die nöthige Wärme, auf der anderen Seite nehme es Sauerstoff in seine Verbindung auf; unter dem Einflufs dieser beiden Thätigkeiten werde das Oel zu einem sauerstoffreichen Körper, wahrscheinlich einem Bitterstoff, aus welchem dann wieder durch Spaltung neuer Krümelzucker entstehen könne. Die Pectose scheine zu einem kleinen Theile löslich zu werden, und könne dann wahrscheinlich, wenigstens später, zur Zellenbildung verwendet werden. Stickstoff entweiche während des Keimens nicht; Kohlensäure und Wasser seien die einzigen gasförmigen Producte, welche gebildet werden.

Assimilation des Stickstoffs. In dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 643 ff. wurden Untersuchungen von Boussingault besprochen, nach welchen, der hauptsächlich von Ville (1) vertheidigten Ansicht entgegen, der freie Stickstoff der Atmosphäre bei der Entwickelung der Pflanzen niemals von diesen assimilirt werde; wenn auch die gewöhnliche atmosphärische Luft den Pflanzen Spuren von assimilirbaren stickstoffhaltigen Substanzen darbieten könne, sei doch namentlich in dem Boden oder vielmehr in dem dem Boden zugeführten Dünger

(1) Jahresber. f. 1850, 550; f. 1852, 672; f. 1854, 646.

und in dem Ammoniakgehalt des durch Regen, Nebel und Thau zugeführten Wassers die Quelle des Stickstoffs, welchen die Pflanzen assimiliren, zu suchen (1). Assimilation des Stickstoffs.

Zu einem entgegengesetzten Resultate als Boussingault kam indessen die Commission, welche die Pariser Academie zur Prüfung der Untersuchungen von Ville niedergesetzt hatte. Der Letztere stellte neue Versuche unter Mitwirkung dieser Commission an, und Chevreul (2) hat über die Resultate derselben berichtet. Die Versuche wurden nach einem ähnlichen Verfahren ausgeführt, wie es auch von Boussingault (3) angewendet worden war. In einem luftdicht abgeschlossenen, aus Glas construirten Raume liefs man in ammoniakfreiem Boden (ausgeglühtem Sand, welchem Asche von Kressensamen zugesetzt war) Kresse keimen und wachsen; der Boden wurde mit destillirtem Wasser feucht gehalten, dessen sehr geringer Ammoniakgehalt bestimmt wurde. Die Luft in dem abge-

(1) Dieser Ansicht Boussingault's ist auch A. Petzholdt (J. pr. Chem. LXV, 101) beigetreten, welcher geradezu das Ammoniak als das den Pflanzen den Stickstoff liefernde Nahrungsmittel betrachtet. Er hat zur weiteren Begründung dieser Ansicht Versuche mitgetheilt, welche Chlebodarow unter seiner Leitung angestellt hat, wonach bei Gerstenpflanzen das Begiefsen mit kohlens. Ammoniak enthaltendem Wasser und namentlich die Schwängerung der umgebenden Luft mit kohlens. oder freiem Ammoniak eine Vermehrung des relativen Stickstoffgehalts in den geernteten Pflanzen (dem Stroh sowohl als den Körnern) bewirke. Uebrigens wurde bei diesen Versuchen, wenn die Pflanzen in gewöhnlicher atmosphärischer Luft (welcher keine ammoniakalischen Dämpfe zugeführt wurden) vor Regen geschützt wuchsen, ein namentlich im Verhältnifs zu den von Boussingault unter gleichen Umständen erhaltenen Resultaten (Jahresber. f. 1854, 648) ungemein grofser Ueberschufs von Stickstoff in der Ernte im Vergleich zu dem Stickstoffgehalt der Samen gefunden; die in Boden, welcher von organischen Substanzen frei war und mit destillirtem Wasser begossen wurde, gewachsenen Gerstenpflanzen enthielten nach Petzholdt's Angaben 7- bis 20 mal so viel Stickstoff, als die zu ihrer Hervorbringung ausgesäeten Samenkörner. — (2) Compt. rend. XLI, 757; im Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 305. — (3) Jahresber. f. 1854, 647.

Assimilation des Stickstoffs.

schlossenen Raum wurde mittelst eines mit dem letzteren verbundenen Aspirators öfters erneuert; die zutretende Luft wurde durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure und Ueberleiten über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein von Ammoniak befreit, dann noch mit einer Lösung von kohlens. Natron gewaschen und mit 2 Volumprocenten Kohlensäure gemischt. Das Gewicht des ausgesäeten Kressesamens war bestimmt und der Stickstoffgehalt desselben aus vergleichenden Versuchen bekannt; nach vollständiger Entwickelung der Pflanzen wurde ihr Gewicht bestimmt (es betrug nach dem Trocknen im leeren Raum das 7- bis 49 fache von dem des Samens) und ihr Stickstoffgehalt ermittelt. Letzterer betrug im Allgemeinen mehr, als die Menge Stickstoff, welche durch den Samen und den Ammoniakgehalt des zum Begiefsen angewendeten Wassers geliefert werden konnte. Die Bestimmungen, wieviel Stickstoff in diesem Wasser den Pflanzen zugeführt wurde, blieben allerdings etwas unsicher, aber die Commission glaubte aussprechen zu können, das Resultat der Versuche stehe im Einklang mit den von Ville aus seinen früheren Untersuchungen gezogenen Schlufsfolgerungen, dafs nämlich der freie Stickstoff der atmosphärischen Luft von den Pflanzen assimilirt werde.

Dafs der Stickstoff aus salpeters. Salzen durch Pflanzen assimilirt werden könne, war durch die günstigen Erfolge, die bei Anwendung von salpeters. Natron als Düngemittel erzielt wurden, angezeigt. Liebig (1) betrachtete es 1843 als wahrscheinlich, dafs der Stickstoff der Salpetersäure ähnlich wie der Kohlenstoff der Kohlensäure und der Schwefel der Schwefelsäure zu einem Bestandtheil des Pflanzenorganismus werden könne. Salm-Horstmar war in seinen früher (2) erwähnten Untersuchungen über die Ernährung der Haferpflanze zu dem Schlufs gekommen, sal-

(1) Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 5. Aufl., 303. — (2) Jahresber. f. 1851, 705.

peters. Alkalien können für die Entwickelung der Pflanzen das Ammoniak ersetzen. Kuhlmann (1) war geneigt, bei der Wirkung der salpeters. Salze auf die Pflanzen eine vorherige Umwandlung der Salpetersäure zu Ammoniak durch den desoxydirenden Einflufs faulender organischer Substanzen anzunehmen; Wilson (2) sprach sich dafür aus, dafs der durch Reduction der Salpetersäure frei werdende Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werde. — Boussingault (3) hat jetzt Untersuchungen über die Einwirkung salpeters. Salze auf die Pflanzenentwickelung mitgetheilt, von welchen wir hier nur die allgemeineren Resultate anführen können. Bei Versuchen, die er mit Sonnenblumen anstellte, welche er in einem von organischer Substanz und Ammoniak freien Boden unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen von salpeters. Kali wachsen liefs, kam er zu den Resultaten, dafs der Stickstoff des salpeters. Salzes durch die Pflanze assimilirt werde, dafs für jedes Aequivalent assimilirten Stickstoffs die Sonnenblume auch ein Aequivalent Kali in ihrem Organismus fixire, dafs fast die ganze Menge des nicht absorbirten salpeters. Salzes noch in dem Boden enthalten sei, und dafs die von Beginn der Vegetation an sich zeigende günstige Einwirkung des salpeters. Salzes statt finde, wenn auch keine faulende organische Substanz in dem Boden enthalten sei. Die Pflanzen, welche unter dem Einflufs von salpeters. Kali sich entwickelten, wuchsen rascher, erreichten beträchtlichere Höhe und gröfseres Gewicht und ergaben eine beträchtlichere Stickstoffassimilation, als solche, die man ohne Zusatz jenes Salzes sich entwickeln liefs. Aehnliche Resultate ergaben sich bei Versuchen, bei welchen Boussingault Kresse mit oder ohne Zusatz von salpeters. Natron wachsen liefs. Er ist der Ansicht, dafs salpeters.

Assimilation des Stickstoffs.

(1) Expériences chimiques et agronomiques, 62. 97. 108. — (2) Jahresber. f. 1853, 560. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 5; Compt. rend. XLI, 845; Annales des sciences naturelles [4], Botanique, IV, 32; Dingl. pol. J. CXL, 140; Pharm. Centr. 1855, 901.

Assimilation des Stickstoffs.

Salze auf die Vegetation eben so rasch und vielleicht noch energischer wirken, als Ammoniaksalze.

Auch Ville (1) fand, dafs salpeters. Kali die Pflanzenentwickelung sehr begünstigt, mehr noch als Chlorammonium, und dafs der Stickstoff der Salpetersäure von den Pflanzen assimilirt wird. Bei einem Versuch, wo 60 Kressensamenkörner (0,004 Grm. Stickstoff enthaltend) in ein Gemenge von geglühtem Sand und etwas Kressenasche unter Zusatz von 0,2 Grm. salpeters. Kali (0,027 Stickstoff enthaltend) gesäet wurden, enthielten die entwickelten Pflanzen 0,028 Grm. Stickstoff; in dem Boden war dann keine Spur salpeters. Salz mehr nachzuweisen.

Boussingault (2) erörtert, dafs der Stickstoff der Luft, wenn er vorher durch ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure geworden ist (3), wesentlich zur Entwickelung der Pflanzen beitragen kann. Auch Cloëz (4) ist der Ansicht, dafs der Stickstoff der Pflanzen hauptsächlich aus salpeters. Salzen stamme, welche durch die Einwirkung poröser Substanzen auf den Stickstoff der Atmosphäre gebildet werden (5). Ebenso kommt Harting (6), welcher gemeinschaftlich mit Gunning Untersuchungen über die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen angestellt hat, zu der Schlufsfolgerung, der Stickstoff der Atmosphäre trage nicht direct zur Ernährung der Pflanzen bei, sondern nur insofern er in dem Boden Ammoniaksalze und salpeters. Salze bilde, welche dann durch die Pflanzen absorbirt werden. Ville (7) glaubt indefs, dafs seine bisherigen Untersuchungen gegen die Deutung sprechen, der Stickstoff der Luft werde nur nach vorgängiger Umwandlung zu Salpetersäure von den Pflanzen assimilirt.

Nach Bineau (8) vermindert sich der Ammoniakgehalt von Wasser, welches eine kleine Menge dieser Base ent-

(1) Compt. rend. XLI, 940. — (2) In der S. 707 angef. Abhandl. — (3) Vgl. S. 318 dieses Berichts. — (4) Compt. rend. XLI, 985; Instit. 1855, 417. — (5) Vgl. S. 318. — (6) Compt. rend. XLI, 942. — (7) In der unter (1) angef. Abhandl. — (8) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 60.

hält, allmälig, wenn sich darin Conferven ausbilden (1). Aus Flüssigkeiten, welche neben etwas Chlorammonium auch etwas salpeters. Kalk oder welche salpeters. Ammoniak enthielten, wurde bei der Ausbildung von Conferven in ihnen aufser dem Ammoniak auch die Salpetersäure allmälig entfernt.

H. S. Johnson hat verschiedene Pflanzenaschen, Bodenarten und Gewässer aus Bayern untersucht, und Sendtner an die bei diesen und bei von ihm selbst ausgeführten Analysen erhaltenen Resultate Betrachtungen darüber geknüpft, welche Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Pflanzen und den Bodenverhältnissen stattfinden (2). Einflufs des Bodens auf Pflanzenentwickelung.

Von Gewässern des bayerischen Waldes, dessen Boden durch Gneifs und Granit gebildet und dessen Vegetation äufserst einförmig ist, untersuchte Johnson das Wasser des *Regens* (unmittelbar unter der Vereinigung des grofsen und des kleinen Regens bei Zwiesel), das Wasser der *Ilz* (oberhalb Hals bei Passau; das Wasser dieser beiden Flüsse hatte bis dahin, wo es geschöpft wurde, nur Gneifs und Granit berührt) und das Wasser des 3345′ hoch gelegenen *Rachelsee's*. Es wurden gefunden :

	Regenflufs		Ilz		Rachelsee	
	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe	In 1000 Grm	Proc. d. fest. Stoffe	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe
Chlornatrium	0,0025	3,07	0,0059	6,52	0,0015	2,14
Natron	0,0058	7,13	0,0043	7,75	0,0061	8,73
Kali	0,0096	11,80	0,0058	6,41	0,0123	17,59
Kalk	0,0154	18,94	0,0092	10,17	0,0010	1,43
Magnesia	0,0026	3,19	0,0029	3,21	—	—
Eisenoxyd	0,0009	1,10	0,0027	2,97	0,0012	1,72
Schwefelsäure	0,0020	2,46	—	—	—	—
Phosphorsäure	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselerde	0,0072	8,90	0,0095	10,50	0,0025	3,58
Unlösliche Substanz, Sand	0,0018	2,21	0,0052	3,75	0,0012	1,72
Organ. Materie, Kohlensäure	0,0335	41,20	0,0450	49,72	0,0441	63,09
Gesammtmenge des festen Rückstands . . .	0,0813	100,00	0,0905	100,00	0,0699	100,00
Gesammtmenge der unorgan. Bestandtheile . . .	0,0478		0,0455		0,0258	

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 649. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 226; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 642.

Einfluſs des Bodens auf Pflanzenentwickelung.

Sendtner hebt hervor, daſs sämmtliche Gewässer des bayerischen Waldes durch groſse Armuth an Kalk ausgezeichnet sind und verweist hinsichtlich des Einklangs der Beschaffenheit der Flora mit diesem Umstand auf eine frühere Abhandlung (1). Die allen diesen Gewässern eigenthümliche schwarzbraune Farbe erklärt er aus dem Reichthum derselben an Alkalien, welche die Humussäuren des Bodens in Lösung bringen; die Armuth des Rachelsee's an Thieren rührt nach ihm hauptsächlich von der unzureichenden Menge an Mineralsubstanzen in diesem Wasser her.

In einem sehr unfruchtbaren, aus Fragmenten von Tripelsandstein bestehenden Boden vom Egidi- oder Mühlenberg bei Schwandorf in der Oberpfalz fand Johnson auſser unlöslichen Silicaten 0,535 Wasser, 1,850 organische Substanz, 0,016 Kieselerde, 1,640 Eisenoxyd und Thonerde, 0,096 Kalk, Spuren von Magnesia, Kohlensäure, Phosphorsäure und Chlor, keine Alkalien; die Ursache der Unfruchtbarkeit liegt in dem Mangel an löslichen Mineralstoffen.

Weitere Angaben betreffen *Pinus Pumilio* Hänke und *Pinus Mughus* Scop. Die erstere wächst auf Granit- und Gneiſsboden, auch auf Hochmooren, die auf Thon oder Thonmergel ruhen, immer aber auf kalkarmem Boden; die letztere wächst auf Kalk- und Dolomitgebirgen, auch auf kieselreichem Boden, jedoch nur, wenn dieser zugleich kalkreich ist. Johnson untersuchte die Asche : *A* von *Pinus Pumilio* vom Gipfel des bayerischen Pleckensteins, auf dem s. g. Dreisesselgebirge, wo Stockgranit die Unterlage bildet; *B* von *Pinus Pumilio* vom Jauchenmoor bei Oberstdorf in den Algäuer Alpen, auf Thonmergel; *C* von *Pinus Mughus* vom Dolomit des Himmelschrofen bei Oberstdorf. 100 Th. Asche enthielten, nach Abzug von Kohle und Sand :

(1) Regensburger botanische Zeitung 1854, 500 ff.

	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SiO_3	KO	KCl	NaO	NaCl	Mn_3O_4	SO_3
A	43,36	12,25	2,58	11,95	3,34	21,22	—	0,90	0,26	2,33	1,81
B	55,42	11,12	2,56	5,68	2,28				22,94		
C	41,08	13,94	1,39	7,46	4,61				31,52		

Einflufs des Bodens auf Pflanzenentwickelung.

Von dem Boden, auf welchem A gewachsen war, ergab *1* der Untergrund, etwa 2 Fufs tief, nach zwei mit verschiedenen Mengen angestellten Analysen, *2* die untere, *3* die oberste Schichte der Krume lufttrocken :

	1		*2*	*3*
Organische Substanz u. Wasser	5,790	5,695	51,55	89,17 pC.
und 100 Th. der geglühten Substanz :				
Silicate und Kieselerde . . .	97,938	98,532	95,575	86,062
Thonerde u. wenig Eisenoxyd .	1,318	1,409	3,210	8,254
Kalk	0,036	0,040	0,124	2,756
Magnesia	0,036	0,092	0,051	0,928
Alkalien (nicht gesucht) . .	?	?	?	?
	100,078	99,323	98,960	98,000

Der lufttrockene Dolomit vom Himmelschrofen ergab bei schwachem Glühen 6,271 pC. Gewichtsverlust, und die schwach geglühte Substanz enthielt :

SiO_3	Al_2O_3 mit Fe_2O_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	KO	NaO	Summe
0,278	12,676	66,371	18,253	0,142	0,239	97,959

Pinus Pumilio und *Pinus Mughus*, auf sehr verschiedenem Boden gewachsen, enthalten beide nahezu die gleichen Mengen Alkalien und alkalische Erden und nahezu auch gleichviel Kieselerde. Es zeigt sich, dafs die Asche der auf kalkarmem Boden gewachsenen *P. Pumilio* mehr Kalk enthält, als die Asche der auf Dolomit gewachsenen *P. Mughus*, und dafs dieser an Kieselsäure und Alkalien arme Dolomit der *P. Mughus* mehr von diesen Bestandtheilen abgab, als der daran so reiche Granit und das Torfmoor der *P. Pumilio*. Bei Pflanzen einer und derselben Art, wie *P. Pumilio*, steht nach Sendtner's Ansicht die Kalkmenge allerdings im geraden Verhältnifs zu der im Boden enthaltenen, aber bei verschiedenen Arten von Pflanzen zeigt sich ein ganz verschiedenes Verhalten. Dafs *P. Pumilio*, deren Asche reicher an Kalk ist, doch nur auf kalkarmem Boden vorkommt, vergleicht Sendtner dem Vorkommen der Perlmuscheln, die sich auch nur in Ge-

Einfluſs des Bodens auf Pflanzenentwickelung.

wässern mit einem gewissen Kalkgehalt, nicht in daran reicheren, finden. Er stellt als Muthmaſsung die Erklärung auf, daſs Organismen, die Kalk begierig aufnehmen, da nicht mehr vorkommen, wo der Boden (oder das Wasser) ihnen mehr als die erforderliche und zuträgliche Menge dieses Stoffes darbietet.

Alnus incana D. C., welche gewöhnlich als eine Pflanze des Kalkbodens betrachtet wird, wächst auch manchmal in kalkarmem Boden. Von einem solchen bei Zwiesel gewachsenen Baum (der Boden enthielt im Untergrund nach dem Glühen 0,117, in der oberen Schichte 0,186 pC. Kalk) hat Johnson die Analyse der Asche ausgeführt, welche (nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand) ergab :

CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SiO_3	KO	KCl	Mn_3O_4	SO_3
35,53	12,69	1,82	13,58	2,99	27,57	0,99	2,25	2,58

E. Harms (1) untersuchte die Asche von *Aster Tripolium* L. und von *Chenopodium maritimum* L., sowie die Bodenarten, auf welchen die (gegen Ende September gesammelten) Pflanzen gewachsen waren. Bei der Unterchung der Aschen erhielt er folgende Resultate (wie die Pflanzentheile, die zur Bestimmung des Aschengehalts verwendet wurden, getrocknet waren, ist nicht angegeben) :

	Aster Tripolium				Chenopodium mar.	
	Wurzelblätter	Stengel	Stengelblätter	Blüthen	Blüthen u. jüngste Triebe	Stengel
Aschenprocente	14,94	8,66	16,22	9,41	31,86	24,27
Kohle und Sand	2,36	2,53	1,27	7,93	6,63	6,92
Kohlensäure	3,45	3,26	4,22	3,73	0,92	0,85
Chlornatrium	65,51	68,49	60,18	30,30	71,86	76,91
Chlorkalium	3,67	14,08	—	—	—	—
Natron	—	—	14,00	1,36	2,30	5,01
Kali	13,62	2,53	6,15	25,41	4,89	3,13
Kalk	5,04	4,45	4,83	7,19	4,23	4,37
Magnesia	2,19	2,22	1,67	5,67	6,59	1,97
Phosphors. Eisenoxyd	1,14	2,12	2,34	4,06	4,26 *)	2,47 *)
Manganoxydoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure	2,69	1,80	4,13	10,49	3,02	3,33
Phosphorsäure	2,04	0,59	1,70	10,80	—	—
Kieselerde	0,65	0,46	0,78	0,99	2,43	1,96

*) und Eisenoxyd.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 247; Pharm. Centr. 1855, 405; J. pr. Chem. LXV, 510.

Die Bodenarten gehören dem s. g. Stollhammer Groden oder Aufsendeiche an, einem Theil des von dem Jahder Meerbusen abgesetzten Landstrichs. I, worauf Aster Tripolium gewachsen, hatte das spec. Gew. 2,56 und enthielt 75,67 pC. Wasser; II, worauf Chenopodium maritimum gewachsen, hatte das spec. Gew. 2,68 und enthielt 68,65 pC. Wasser. Die bei 100° getrockneten Bodenarten ergaben in 1000 Theilen (das unten aufgeführte Wasser entwich bei 200 bis 250°; Hum. bedeutet Huminkörper, *a* sind in Wasser lösliche, *b* in verdünnter Salzsäure lösliche, *c* durch concentrirte Schwefelsäure aufschliefsbare Bestandtheile) : Einflufs des Bodens auf Pflanzenentwickelung.

	I	II		I	II		I	II
Wasser	*13,16*	*12,45*	CO_2 .	*35,167*	*23,79*	SiO_3	225,709	233,064
a { Hum.	1,7	1,56	*b* { NaO	3,163	2,835	*c* { KO .	11,146	10,587
NaCl .	6,699	10,918	KO .	2,015	1,329	NaO .	4,936	4,494
NaO .	1,211	0,981	CaO	56,776	42,596	CaO .	5,255	4,946
KO .	0,159	0,094	MgO	3,775	2,885	MgO	15,128	9,677
CaO .	0,788	0,364	Al_2O_3	2,694	2,392	Al_2O_3	85,872	78,279
MgO .	0,435	0,311	Fe_2O_3	31,632	17,763	Fe_2O_3	54,936	47,312
SO_3 .	1,438	1,474	SO_3 .	2,327	2,164	Mn_3O_4	—	—
SiO_3 .	0,581	0,125	PO_5 .	0,327	0,417		*402,982*	*388,309*
	13,011	*15,827*	SiO_3 .	3,063	2,316	Sand etc.	*428,115*	*488,129*
			Mn_3O_4	—	—			
				105,772	*74,697*			

Hlasiwetz (1) hat die Wurzel der *Ononis spinosa* untersucht. Er fand in derselben aufser den allen Pflanzen gemeinsamen Hauptbestandtheilen zwei krystallisirbare Substanzen, einen dem Glycyrrhizin verwandten Körper und Citronsäure. — Die eine krystallisirbare Substanz war bereits von Reinsch (2) erhalten und als *Ononin* bezeichnet worden. Um das Ononin rein darzustellen, kocht Hlasiwetz die Wurzel 1 Stunde lang mit Wasser, fällt das Decoct mit schwach überschüssigem einfach-essigs. Bleioxyd, filtrirt von dem schmutzig-lichtbraunen (eine gerb- Wurzel der Ononis spinosa.

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 142; J. pr. Chem. LXV, 419; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 449. 470; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 544; Chem. Gaz. 1855, 321. 342; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 374. — (2) Repert. Pharm. [2] XXVI, 12; XXVIII, 18.

Wurzel der Ononis spinosa.

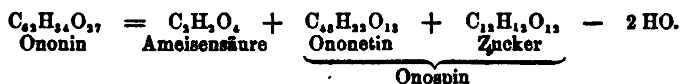
säureartige Substanz, einen glycyrrhizinartigen Körper, eine kleine Menge Citronsäure und stickstoffhaltige Substanzen einschliefsenden) Niederschlag ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, sammelt das Schwefelblei, mit welchem das Ononin sich niederschlägt, und zieht es nach dem Auswaschen und möglichst raschem Trocknen in gelinder Wärme mit starkem Alkohol aus; aus dem durch Abdestilliren des Alkohols concentrirten Auszug scheidet sich zuerst etwas Schwefel und dann Ononin in gelben warzigen Massen aus, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wird. Einen Theil seiner Versuche stellte Hlasiwetz mit Ononin dar, welches von H. Trommsdorff durch Ausziehen der trockenen Wurzel mit Weingeist, Abdestilliren des Weingeists aus dem Auszug, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit warmem Wasser, Lösen des hierbei ungelöst Bleibenden in Weingeist, Kochen dieser Lösung mit Bleioxyd, Filtriren und Umkrystallisiren des aus diesem Filtrat nach dem Concentriren und Erkalten ausgeschiedenen Ononins dargestellt war. — Das reine Ononin ist farblos und besteht aus Nadeln und Blättchen, löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser, nicht in Aether, langsam in siedendem Alkohol; es ist geruch- und geschmacklos. Es schmilzt bei etwa 235°, erleidet aber schon vorher Bräunung und theilweise Zersetzung. Es löst sich in Schwefelsäure zu rothgelber, nach einiger Zeit kirschroth werdender Lösung; mit Schwefelsäure übergossen zeigt es auf Zusatz von etwas Braunstein carminrothe Färbung. Durch kochende Salpetersäure wird es gelöst und es bildet sich Oxalsäure. In Salzsäure löst es sich bei dem Kochen unter Zersetzung. Auch in Kalilauge und leichter noch in Barytwasser löst es sich bei dem Sieden, aber nicht in wässerigem Ammoniak. Seine alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge, mit Ausnahme des basisch-essigs. Bleioxyds, welches weifse Flocken fällt; mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Dem Ononin (es verliert bei 100° Nichts an Gewicht) giebt Hlasiwetz nach seinen Analysen und mit Berücksichtigung der Zersetzungsproducte die Formel $C_{62}H_{34}O_{27}$. Wurzel der Ononis spinosa.

Das Ononin löst sich bei dem Kochen mit Barytwasser unter Zersetzung zu Ameisensäure und einer als *Onospin* bezeichneten Substanz. Wird die Flüssigkeit mittelst Kohlensäure gefällt, filtrirt und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wiederholt mit Wasser ausgekocht, so scheidet sich aus dieser siedendheifs filtrirten Flüssigkeit das Onospin in kleinen schuppigen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet es eine weifse verfilzte krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Weingeist, nicht in Aether; es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden; mit Schwefelsäure und etwas Braunstein giebt es dunkel-carminrothe Färbung. In wässeriger oder weingeistiger Lösung giebt es mit Eisenchlorid dunkel-kirschrothe Färbung. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Bei dem Erhitzen in einer Röhre sublimirt es nur zum kleinsten Theil; es schmilzt bei 162° (es erstarrt dann amorph) und kann auf 200° ohne Zersetzung erhitzt werden. Dem bei 100° getrockneten Onospin giebt Hlasiwetz die Formel $C_{60}H_{34}O_{25}$. — Durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wird es bei dem Erhitzen zu Zucker und einem als *Ononetin* bezeichneten Körper zersetzt. Wird das Onospin in dem 10fachen Gewicht Wasser bis zur Lösung erhitzt und mäfsig verdünnte Schwefelsäure zugetropft, bis eine schwache Trübung dauernd bleibt, so scheiden sich bei fortwährendem Erwärmen bis nahe zum Sieden bald ölige Tröpfchen aus, die sich zu einer bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Schichte sammeln; das so erhaltene Ononetin wird durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt. Die von dem Ononetin getrennte Flüssigkeit giebt nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds einen süfsen, gährungs- und krystallisationsfähigen Syrup, welcher die Zuckerreactionen zeigt.

Wurzel der Ononis spinosa.

Das Ononetin krystallisirt in strahlig vereinigten Prismen, ist in Wasser schwer, in warmem Aether etwas, in Alkohol leicht löslich, löst sich leicht in Alkalien (die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmälig dunkelgrün und giebt dann mit Säuren versetzt einen dunkelrothen harzigen Niederschlag); auch es giebt mit Schwefelsäure und Braunstein intensive rothe und mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung. Das bei 100° getrocknete Ononetin betrachtet Hlasiwetz als $C_{48}H_{22}O_{13}$. Die Beziehungen des Ononins zu den aus ihm sich ableitenden Substanzen stellt Hlasiwetz dar durch die Gleichung:



$$\underset{\text{Ononin}}{C_{62}H_{34}O_{27}} = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + \underbrace{\underset{\text{Ononetin}}{C_{48}H_{22}O_{13}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}}_{\text{Onospin}} - 2\,HO.$$

Aus 100 Th. Onospin erhielt er, indem er die gebildete Menge Zucker mittelst der Fehling'schen alkalischen Kupferoxydlösung titrirte, 29,4 bis 30,2 Th. Zucker, und 60 bis 65 Th. Ononetin. Er betrachtet das Ononin als eine dem Populin (S. 687 ff.) analoge Substanz.

Das Ononin löst sich in heifser Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, und bei fortgesetztem Sieden scheidet sich eine blafsviolette krystallinische Substanz aus, welche Hlasiwetz als *Formonetin* bezeichnet; die davon getrennte Flüssigkeit enthält Zucker. Das Formonetin wird durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol oder durch Lösen in Ammoniak und theilweises Ausfällen mit Salzsäure (die färbende Beimengung bleibt dann gelöst) gereinigt; es ist dann rein weifs. Es scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen ab; in Wasser und in Aether ist es fast unlöslich, mit Metallsalzen giebt es keine Fällung und mit Eisenchlorid keine Färbung; durch fixe Alkalien wird es gelöst und bei dem Kochen zersetzt; mit Schwefelsäure und Braunstein giebt es violette Färbung. Durch Kochen mit Barytwasser wird es zu Ononetin und Ameisensäure zersetzt. Hlasiwetz betrachtet das Formonetin als $C_{50}H_{20}O_{13}$ und erklärt seine Bildung aus

Ononin nach der Gleichung $C_{62}H_{34}O_{27} = C_{50}H_{20}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$, seine Zersetzung zu Ameisensäure und Ononetin nach der Gleichung $C_{50}H_{20}O_{13} + 4\,HO = C_2H_2O_4 + C_{48}H_{22}O_{13}$. Wurzel der Ononis spinosa.

Die Wurzel von Ononis spinosa enthält aufser dem Ononin noch eine krystallisirbare Substanz, welche Hlasiwetz als *Onocerin* bezeichnet. Wird die Wurzel mit Weingeist ausgekocht und das Decoct zu dünner Syrupconsistenz concentrirt, so scheiden sich aus ihm nach tagelangem Stehen stark gefärbte Krystalle aus, welche durch Auspressen, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein erhalten werden. Das so dargestellte Onocerin bildet verfilzte Krystallhärchen, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, vollständig in siedendem Alkohol und in warmem Terpentinöl, schmilzt zu einer farblosen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge nicht verändert. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Onocerins entsprach der Formel $C_{12}H_{10}O$. Durch Einwirkung von Chlorgas bei 100° wird es unter Salzsäurebildung zu einer harzähnlichen, in Wasser und in Alkohol unlöslichen, in Aether leichtlöslichen Substanz $C_{12}H_9ClO$.

Den von Reinsch (1) als *Ononid* bezeichneten glycyrrhizinartigen Stoff, welcher u. a. aus dem wässerigen Decoct der Wurzel durch Schwefelsäure ausgefällt wird, fand Hlasiwetz wechselnd zusammengesetzt; er vermuthet, dafs in der frischen Wurzel wahres Glycyrrhizin enthalten sei, welches sich bei dem Aufbewahren durch Oxydation verändere.

Für die Zusammensetzung der Asche der Wurzel von Ononis spinosa fand Bukeisen:

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	SiO_3	PO_5	SO_3	CO_2	Kohle u. Sand	Summe
15,76	3,78	2,09	20,87	18,37	2,49	Spur	4,85	7,93	8,88	8,60	12,60	101,22

(1) Repert. Pharm. [2] XXVI, 12; Berzelius' Jahresber. XXIII, 384.

Wurzel von Petasites vulgaris.

Reinsch (1) hat die Wurzel von *Petasites vulgaris* Desf. (*Tussilago Petasites* L.) untersucht. Als Bestandtheile derselben fand er: ein ätherisches Oel; ein eigenthümliches, als *Petasit* bezeichnetes Harz (dieses wird von Aetznatron nicht verändert; es giebt in weingeistiger Lösung mit Mineralsäuren smaragdgrüne Färbung, die bei Anwendung von Salzsäure später ins Blaue übergeht); eine als *Resinapitsäure* bezeichnete krystallisirbare Harzsäure; eisengrünende Gerbsäure; Traubenzucker; Mannit; Inulin; viel Pektin; Gummi, Schleim, Extractivstoff, Gerbsäureabsatz als theilweise Veränderungsproducte anderer Substanzen; Pflanzenleim; Pflanzenfaser; und Salze, deren Natur nicht näher untersucht wurde.

Wurzelknollen von Dioscorea batatas.

Fremy (2) hat Wurzelknollen von *Dioscorea batatas* Dcne. (*Igname de Chine*, chinesischem Yam), die zu Paris cultivirt waren, mit dem unter I angegebenen Resultat analysirt; er erinnert an frühere Analysen solcher zu Paris gezogener Knollen durch Boussingault (II) und in Algier gewachsener durch Payen (III), die in folgende Zusammenstellung aufgenommen sind :

	I		II	III
Stärkmehl . .	16,0	Stärkmehl u. schleimige Subst.	13,1	16,76
Cellulose . .	1,0	Cellulose	0,4	1,45
Unorgan. Salze .	1,1	Unorganische Salze . .	1,8	1,90
Eiweifsartige Subst.	1,5	Albumin u. stickstoffhalt. Subst.	2,4	2,54
Fett, Zucker, Lösliches	1,1	Fett	0,2	0,30
Wasser . . .	79,3	Wasser	82,6	77,05
	100,0		100,0	100,00.

Die stickstoffhaltige Substanz in diesen Knollen ist nach Fremy von dem gewöhnlichen Pflanzeneiweifs verschieden; sie coagulirt erst nach lange anhaltendem Kochen und ist in den gekochten oder selbst bei hoher Temperatur getrockneten Knollen grofsentheils noch in löslichem Zustand enthalten.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 257. — (2) Compt. rend. XL, 128; Instit. 1855, 27; Pharm. Centr. 1855, 138; Dingl. pol. J. CXXXVI, 80.

Die in dem Bambusrohr (*Arundo Bambos* L.) vorkommende, als *Tabaschir* bezeichnete Concretion war schon von Macie (1) als wesentlich aus Kieselerde bestehend erkannt worden; Fourcroy und Vauquelin (2) hatten darin auf 70 Kieselerde 30 Kalk, Kali, Wasser und Pflanzenstoff gefunden; nach Turner (3) besteht diese Substanz, abgesehen von einigen Procenten Wasser, aus kalifreier Kieselerde, die nur eine Spur Kalk enthält. Brewster (4) hatte hauptsächlich das optische Verhalten und die Einwirkung von Wasser auf dasselbe untersucht. — Guibourt (5) hat das für den Tabaschir bereits Bekannte im Wesentlichen bestätigt, dafs er nämlich durchscheinend ist, in Wasser mehr als sein Gewicht von dieser Flüssigkeit aufnimmt und dabei durchsichtiger wird, mit Wasser gesättigt das spec. Gewicht 2,148 hat, und im Wesentlichen aus Kieselerde besteht; er fand darin 96,94 pC. Kieselerde, 2,93 Wasser, 0,13 Kali und Kalk und eine Spur organischer Materie. In der geringen Menge Mark, welche bei dem Spalten eines Bambusrohrs in dem Innern desselben gefunden wurde, liefs sich kein Stärkmehl nachweisen; die Asche des Marks enthielt Eisenoxyd, Kali, Kalk, Kieselerde. Das Holz des Bambusrohrs ergab 2,709 pC. Asche (nach Abzug der Kohle) und darin : Bambusrohr.

Lösliches :		Unlösliches :	
kohlens. Kali	1,9782	phosphors. Kalk	0,0928
schwefels. Kali	0,2905	phosphors. Eisen	0,0180
phosphors. Kali	0,1593	Kieselerde	0,0408
Chlorkalium	0,0766	(Verlust	0,0371)
Kieselerde	0,0204		0,1837.
	2,5250		

Die Kieselerde ist im Bambusrohr sehr ungleich vertheilt; die äufsersten Schichten des Holzes ergaben 0,193 pC.,

(1) Phil. Trans. LXXXI, 368. — (2) Memoires de l'Institut VI, 382. — (3) Edinb. Journ. of Science VIII, 335; Pogg. Ann. XIII, 522. — (4) Phil. Trans. f. 1819, 283. — (5) J. pharm. [3] XXVII, 81. 161. 252; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 481; Phil. Mag. [4] X, 229.

Bambusrohr. die inneren Schichten keine wägbare Menge, das Mark 0,448 pC. Guibourt glaubt, dafs nach vollendeter Entwickelung des Holzes und der Epidermis die von der Pflanze noch aufgenommene Kieselerde in der inneren Höhlung des Rohres in gallertartigen Concretionen ausgeschieden werde, die dann zu Tabaschir eintrocknen.

Chinarinden. E. Reichardt (1) hat Untersuchungen über Chinarinden angestellt, von welchen wir hier nur die hauptsächlichsten Ergebnisse anführen können. Er fand in 100 Th. Rinde nach dem Trocknen bei 100° :

	Carthagenarinde :	Perurinden :		Calisayarinden :	
	China flava fibrosa	China rubra	China huanuco	China regia sine epid.	China regia cum epid.
Chinin . .	0,705	0,955	0,854	2,701	0,659
Cinchonin . .	0,245	0,389	2,240	0,264	0,327
Ammoniumoxyd .	0,266	0,100	0,086	0,137	0,123
Chinasäure . .	6,730	6,019	8,985	6,944	7,245
Chinovasäure .	0,196	0,222	1,786	0,684	0,679
Chinagerbsäure .	0,964	3,179	0,515	3,362	2,162
Oxalsäure . .	0,100	0,330	0,152	0,138	0,144
Zucker . .	0,509	0,572	0,612	0,742	0,629
Wachs . .	0,081	0,304	0,817	0,367	0,106
Chinaroth . .	0,933	4,384	—	0,722	0,705
Huminsäure . .	7,729	9,993	27,088	16,355	27,345
Cellulose . .	59,146	47,777	25,429	45,552	32,653
Summe der organ. Bestandth. .	*77,604*	*74,224*	*68,514*	*77,968*	*72,777*
Chlorkalium .	0,0247	0,0107	0,0985	Spur	0,0147
Kohlens. Kali .	0,4979	0,4428	0,7159	0,3847	0,5807
„ Magnesia	0,0435	0,0351	0,2199	0,1225	0,0427
„ Kalk .	0,9241	0,9093	1,0702	0,4596	0,4659
Phosphors. Kalk .	0,0063	0,0221	0,1971	0,0777	0,3432
„ Thonerde	0,0473	0,0528	0,0467	0,0465	0,0403
„ Eisenoxyd	0,0464	0,0870	0,0752	0,0646	0,0891
Kiesels. Kalk .	0,0319	0,0271	0,0553	Spur	0,0385
Schwefels. Kalk .	0,0117	0,0721	0,0038	0,0179	0,0293
Manganoxydoxydul	Spur	0,0017	0,0308	0,0501	0,0055
Summe d. unorgan. Bestandth. .	*1,6338*	*1,6607*	*2,5134*	*1,2236*	*1,6499*

(1) Im Auszug aus dessen Schrift über die chem. Bestandtheile der Chinarinden (Braunschweig 1855) in Pharm. Centr. 1855, 631; Zeitschr. Pharm. 1856, 25.

Das an 100 Fehlende sei theils chemisch gebundenes Wasser, theils in den Rinden enthaltene Verunreinigung. — Die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile wurde im Wesentlichen nach Wackenroder's Methode (1) ausgeführt; zur besseren Uebersicht, wie in den Aschen der verschiedenen Rinden der Gehalt an einzelnen Bestandtheilen verschieden ist, geben wir hier noch in folgender Tabelle die für 100 Th. Asche berechnete Zusammensetzung : Chinarinden.

	Carthagenarinde :	Perurinden :		Calisayarinden :	
	China flava fibrosa	China rubra	China huanuco	China regia sine epid.	China regia cum. epiderm.
Chlor . . .	0,718	0,307	1,855	Spur	0,423
Schwefelsäure .	0,420	2,552	0,089	0,863	1,043
Phosphorsäure .	3,209	4,940	6,097	7,650	13,576
Kohlensäure .	35,914	33,662	32,211	31,785	24,948
Kieselerde .	1,213	1,017	1,364	Spur	1,453
Kali . . .	21,693	18,564	21,798	21,429	24,531
Kalk . . .	32,859	33,759	28,837	25,056	28,599
Magnesia . .	1,278	1,017	4,188	4,812	1,241
Manganoxydoxydul	Spur	0,102	1,221	4,096	0,330
Thonerde . .	1,203	1,324	0,771	1,580	1,017
Eisenoxyd . .	1,493	2,756	1,569	2,779	2,839
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Eine Abhängigkeit des Gehalts an organischen Basen von dem Gehalt an einem oder mehreren anderen Bestandtheilen stellt sich nicht heraus; namentlich bestätigt sich die Ansicht nicht, dafs der Gehalt an organischen Basen zu dem an unorganischen im umgekehrten Verhältnisse stehe. In welchem Zustand die organischen Basen in den Chinarinden enthalten sind, läfst Reichardt überhaupt dahingestellt sein.

Die Bestimmung der Bestandtheile in den einzelnen Theilen der Rinden führte zu dem Resultat, dafs das Derma (die eigentliche Rinde) meistens etwas reicher an organischen Basen ist, als das Periderma (die Aufsenschichte der Rinde). Das Cinchonin findet sich vorzugsweise im Peri-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979; f. 1849, 572.

Chinarinden. derma, das Chinin im Derma; der gröfsere Gehalt der äufseren Rindenschichten an Cinchonin scheine eine Folge des früheren Absterbens dieser Theile zu sein, wodurch die Umwandlung in Chinin sistirt werde. Auch für Derma und Periderma liefs sich in dem Gehalt an organischen und an unorganischen Basen oder bezüglich des Aschengehalts keine Regelmäfsigkeit erkennen.

Calluna vulgaris. Wittstein (1) theilte Analysen der Aschen von *Calluna vulgaris* Salisb. (der ganzen Pflanze mit Ausschlufs der Wurzeln) mit (2). Eine auf der Spitze des Sandberges bei Bopfingen in Württemberg (auf Moorgrund; der Berg besteht aus Dolomit) gewachsene Pflanze ergab lufttrocken 2,876 pC. Asche, deren Analyse (*a*) von Nutzinger ausgeführt wurde; eine auf Liassandstein in der Gegend von Nördlingen gewachsene Pflanze ergab lufttrocken 3,324 pC. Asche, welche (*b*) von Thielau analysirt wurde. Beide Pflanzen waren blühend im August gesammelt. Die Analysen der Asche ergaben, nach Abzug der Kohlensäure auf 100 berechnet :

	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3
a	6,422	5,412	33,480	8,028	0,844	2,022	3,794	1,882	1,489	4,008	32,719
b	29,583		15,556	6,667	0,513	1,538	4,775	4,102	1,027	5,299	30,940

Leondoton Taraxacum. Winternitz (3) untersuchte die Asche von *Leondoton Taraxacum* (der ganzen Pflanze, mit Ausschlufs der Wurzel). Die in der Nähe von München auf Kalkboden gewachsene, Anfangs Mai gesammelte Pflanze ergab, bei mäfsiger Wärme getrocknet, 8,88 pC. Asche von folgender Zusammensetzung :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
31,976	8,586	16,423	6,893	0,402	0,692	2,149	1,817	6,454	5,837	17,727	98,956.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 525. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 585. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 542; Pharm. Centr. 1855, 820.

Hydrocotyle Asiatica.

L é p i n e (1) hat die als Mittel gegen verschiedene Hautkrankheiten empfohlene *Hydrocotyle Asiatica* untersucht. Er glaubt in derselben einen eigenthümlichen, als *Vellarin* (von dem tamulischen Namen der Pflanze : Vallârai) bezeichneten Bestandtheil gefunden zu haben, welchen er als ein bitter schmeckendes, stark riechendes, in schwachem Alkohol und Aether lösliches, an der Luft sich verdickendes, in Ammoniakflüssigkeit lösliches, in Kalilauge unlösliches Oel beschreibt und als das wirksame Princip der Pflanze betrachtet. Bezüglich der Resultate der Analysen, welche er mit der ganzen Pflanze und den einzelnen Theilen derselben angestellt hat, verweisen wir ihrer Unbestimmtheit wegen auf die Abhandlung.

Blätter von Ilex Aquifolium.

R e i t h n e r (2) fand in der Asche der Blätter der gemeinen Stechpalme (die im März gesammelten, bei 100° getrockneten Blätter gaben 4,3 pC. Asche) :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
14,27	3,68	25,51	14,72	0,66	0,61	0,94	0,17	0,74	3,63	5,62	28,50	100,00.

Blätter von Arctostaphylos uva ursi.

H l a s i w e t z (3) fand für das von T r o m m s d o r f f aus den Blättern der Bärentraube dargestellte *Urson* (4) nach dem Trocknen bei 100° eine der Formel $C_{20}H_{17}O_2$ entsprechende Zusammensetzung. Dasselbe schmilzt bei 198 bis 200° und erstarrt krystallinisch; über seinen Schmelzpunct erhitzt bleibt es amorph. H l a s i w e t z macht darauf aufmerksam, dafs das Urson nach Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften mit dem s. g. *Hartin*, dem von S c h r ö t t e r (5) aus der Braunkohle von Hart dargestellten harzartigen Körper, grofse Uebereinstimmung zeigt.

Tabakblätter.

C a s a s e c a (6) fand bei der Untersuchung verschiedener Sorten Havanna-Tabaks; dafs guter lufttrockener Tabak

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 47; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 542. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 382. — (3) Wien. Acad. Ber. XVI, 293; J. pr. Chem. LXVI, 123; Arch. Pharm. [2] LXXXV, 15. — (4) Jahresber. f. 1854, 659. — (5) Pogg. Ann. LIX, 46; Berzelius' Jahresber. XXIV, 588. — (6) Ann. ch. phys. [3] XLV, 477.

Tabakblätter. bei 100° 23 bis 25 pC., schlechter 14 bis 18 pC. an flüchtigen Bestandtheilen verlor, guter bei dem Einäschern 16 bis 16,8, schlechter 17,8 bis 19,4 pC. Asche hinterliefs; Jod fand er, und dann nur in Spuren, nur in einzelnen Sorten schlechten Tabaks.

Cocablätter. Gaedcke (1) hat Versuche mit den Cocablättern (2), von *Erythroxylon Coca* Lam., angestellt. Aus dem wässerigen Auszug wurde durch basisch-essigs. Bleioxyd fast der ganze Gehalt an färbenden Substanzen und eisengrünender Gerbstoff niedergeschlagen; die vom Blei befreite Flüssigkeit ergab mit alkalischer Kupferoxydlösung Zuckerreaction und hinterliefs bei dem Abdampfen einen extractartigen Rückstand, welcher bei der trockenen Destillation eine kleine Menge einer brenzlichen öligen Flüssigkeit und eine sehr geringe Menge sublimirender nadelförmiger Kryställchen gab. Nach dem Erwärmen der letzteren mit etwas rauchender Salpetersäure und Zusatz von Ammoniak zu dem Abdampfrückstand zeigte sich rothe Färbung. Diese Reaction stimmt mit der von Stenhouse (3) für das Theïn angegebenen; Gaedcke läfst indefs die Identität dieses krystallinischen Bestandtheils der Cocablätter mit Theïn noch dahingestellt sein, und bezeichnet ersteren vorläufig als *Erythroxylin*.

Cichorienblätter. Th. Anderson (4) fand in Cichorienblättern 90,94 pC. Wasser, 1,01 Proteïnsubstanzen (0,16 Stickstoff), 6,63 Faser, Gummi u. a., und 1,42 Asche; und in der letztern, nach Abzug von Sand und Kohle :

KO	KCl	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	CO_2	SiO_3
46,60	1,63	1,16	11,35	2,57	1,04	7,14	7,15	20,55	0,81

Blüthen von Colchicum autumnale. Reithner (5) untersuchte die Blüthen von *Colchicum*

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 141; Pharm. Centr. 1855, 421. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 565. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLV, 371 f. — (4) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland, Nr. 48 in Pharm. Centr. 1855, 325. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 481; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 884.

Blüthen von Colchicum autumnale.

autumnale mit folgenden Resultaten. Die Blumen verlieren bei dem Trocknen etwa 86 pC. Feuchtigkeit. Sie enthalten, wie die Wurzel (Zwiebel) und der Samen, Colchicin und zwar an Gerbsäure gebunden. Die Gerbsäure ist eisengrünende; in den Antheren kommt neben dieser auch eisenbläuende Gerbsäure vor, und zwar scheint letztere den eigentlichen Antheren, die eisengrünende den Antherenstielen anzugehören. Die übrigen vorwaltenden Bestandtheile der Blumen sind : Zucker, Fett, Härz, Wachs, Gummi und Pektin. Die getrockneten Blumen (ohne die Antheren) gaben 4,05 pC. Asche von der Zusammensetzung *a*, die getrockneten Antheren 4,15 pC. Asche von der Zusammensetzung *b*.

	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
a	37,40	8,50	4,86	3,06	0,27	0,55	1,50	3,68	10,65	7,70	22,33
b	40,00	6,12	2,59	6,55	Spur	0,21	0,49	6,26	14,45	0,83	22,50

Früchte der Garcinia Mangostana.

Die Schalen der Früchte vom Mangostanbaum (*Garcinia Mangostana*, Familie der Guttiferen), welcher auf den ostindischen Inseln wächst, sind als ein Mittel gegen Fieber empfohlen worden. W. Schmid (1) wurde hierdurch zu einer Untersuchung derselben veranlafst. Die trockenen Schalen, welche braunroth und schwammig und mit einer gelben halbkrystallinischen Masse durchzogen sind, wurden nach dem Pulvern mit Wasser ausgekocht, welches hauptsächlich eisenschwärzenden Gerbstoff auszog, und dann mit heifsem Alkohol behandelt, welcher die gelbe krystallinische Substanz löste. Aus dem alkoholischen Auszug schied sich bei dem Verdunsten diese, als *Mangostin* bezeichnete Substanz zusammen mit vielem Harz in amorphen gelben Massen aus. Zur Trennung des Mangostins vom Harz löste er diese Massen in Alkohol und versetzte die siedende Lösung mit Wasser bis zum Opalisiren; bei dem Erkalten

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 83; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 182; J. pr. Chem. LXIV, 254; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 190.

Früchte der Garcinia Mangostana. schied sich zuerst das Harz und dann aus der davon getrennten Flüssigkeit das Mangostin in kleinen gelben Blättchen aus; zu noch weiterer Reinigung fällte er die alkoholische Lösung des Mangostins mit basisch-essigs. Bleioxyd, zersetzte den ausgewaschenen Niederschlag in Alkohol vertheilt mit Schwefelwasserstoff, versetzte das Filtrat bei Siedehitze mit Wasser bis zur milchigen Trübung, und liefs das bei dem Erkalten sich ausscheidende Mangostin noch einigemale aus verdünntem Alkohol krystallisiren. So gereinigt bildet es dünne goldgelbe Blättchen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei etwa 190° ohne Wasser zu verlieren zu einer dunkelgelben, amorph erstarrenden Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen gröfstentheils zersetzt, während ein Theil unverändert sublimirt. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{40}H_{22}O_{10}$. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether; die Lösungen reagiren neutral. In verdünnten Säuren löst es sich in der Wärme ohne Veränderung; durch concentrirte Salpetersäure wird es in der Wärme zu Oxalsäure. In Alkalien löst es sich mit gelber oder bräunlicher Farbe. Es reducirt die edlen Metalle aus ihren Lösungen; mit Eisenchlorid giebt es dunkel-grünschwarze Färbung, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Von Metallsalzen wird es, mit Ausnahme von basisch-essigs. Bleioxyd, nicht gefällt. Der aus der alkoholischen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak gefällte gelbe Niederschlag ergab (bei 100° getrocknet) einmal eine der Formel $2\,C_{40}H_{22}O_{10} + 5\,PbO$ entsprechende Zusammensetzung, in anderen Fällen geringeren Bleioxydgehalt. Schmid bespricht die möglichen Beziehungen dieser Substanz zu einigen anderen Körpern, welche von Pflanzen aus derselben natürlichen Familie wie *Garcinia Mangostana* abstammen; er theilt noch mit, dafs die Euxanthinsäure (1) eine

(1) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXV, 680 ff.

gepaarte Zuckerverbindung ist und bei Einwirkung von Schwefelsäure neben Euxanthon auch eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz giebt.

Baudrimont (1) fand, wie früher Erdmann (2), das in den (Mittags im Sonnenschein gesammelten) Hülsen des Blasenstrauchs (*Colutea arborescens*) eingeschlossene Gas aus gewöhnlicher Luft, ohne wahrnehmbare Spuren von Kohlensäure, bestehend. Hülsen von Colutea arborescens.

Anderson (3) fand in Hanfsamen 6,47 pC. Wasser, 31,84 Oel, 22,60 eiweifsartige Substanzen (darin 3,56 Stickstoff), 6,37 Aschenbestandtheile (darin 2,47 phosphors. Salze), 32,72 Faser und Schleim. Hanfsamen.

Ueber den Alkaloïdgehalt des in Frankreich gewonnenen Opiums sind mehrere Mittheilungen gemacht worden. Nach Descharmes (4) enthielt 1854 bei Amiens gesammeltes Opium 16 pC. Morphin; nach B. Roux (5) gab ein 1852 bei Brest gesammeltes Opium 10,66 pC. mit Narcotin gemengtes und daraus 8,20 pC. reines Morphin. In beiden Fällen wurde die Bestimmung nach Guillermond's (6) Verfahren ausgeführt. Opium.

C. Erdmann (7) untersuchte die Aschenbestandtheile verschiedener Theile einer Mistel, die auf einem (auf Kalkboden stehenden) Apfelbaum gewachsen war, und das Astholz dieses Baumes (8). Die Mistel war anfangs Juni von dem Apfelbaum genommen worden. Viscum album.

(1) Compt. rend. XLI, 178; J. pr. Chem. LXVII, 188. — (2) Schweigger's Journ. LXII, 127. — (3) Aus Journ. of Agric. of the Highl. Soc. of Scotl., new ser., Nr. 50 in Pharm. Centr. 1855, 783. — (4) Compt. rend. XL, 34. — (5) Compt. rend. XL, 130; J. pharm. [3] XXVII, 186; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 159. — (6) Jahresber. f. 1849, 607. — (7) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 254; Pharm. Centr. 1855, 404. — (8) Eine frühere Untersuchung von Fresenius und Will über die Asche des Holzes vom Apfelbaum und die Asche der auf demselben Baume gewachsenen Mistel vgl. in Ann. Ch. Pharm. L, 386 u. 388 f.

Viscum album.

	Mistel Blätter	Mistel Stengel	Apfelbaum Holz
Feuchtigkeit	62,52	56,68 pC.	
Aschengehalt	3,85	1,9 „	
Zusammensetzung der Asche :			
Kali	19,735	20,153	3,461
Natron	4,327	4,127	1,836
Kalk	22,600	22,176	57,070
Magnesia	9,335	9,750	2,827
Phosphors. Eisen	1,580	1,640	1,400
Phosphorsäure	16,370	16,276	3,210
Kieselerde	1,250	1,050	1,000
Schwefelsäure	2,053	2,045	1,810
Chlor	0,864	0,815	0,420
Kohlensäure	16,800	15,720	24,300
Verlust (Kohle u. a.)	6,786	6,048	2,672

Secale cornutum.

Thielau (1) hat die Asche des Mutterkorns analysirt. (In dem lufttrockenen Mutterkorn fand er 2,89, für das bei 100° getrocknete 3,09 pC. Stickstoff.) Der Aschengehalt ergab sich für das lufttrockene Mutterkorn = 3,13, für das bei 100° getrocknete = 3,33 pC. Die Asche war frei von Schwefelsäure und Kohlensäure, und enthielt nach Thielau die Phosphorsäure nicht als dreibasische, sondern als Pyro- und Metaphosphorsäure. Die Analyse ergab :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CuO	PO_5	SiO_3	NaCl	Summe
17,92	11,42	1,24	2,00	0,29	0,70	3,95	0,53	58,66	2,54	0,66	99,91

Thielau ist nicht geneigt, die Quelle des Kupfergehaltes in dem zum Pulvern benutzten Messingmörser zu suchen.

Grüne Substanz in Algen.

Salm-Horstmar (2) untersuchte die durch Alkohol ausziehbare grüne Substanz aus mikroscopisch kleinen grünen Organismen, welche auf Teichen sich entwickelt hatten und von ihm zuerst als Infusorien betrachtet, von Ehrenberg (3) als eine Alge, *Coccodea viridis*, erkannt worden waren. Der bei 40° zur Trockene gebrachte Rückstand

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 537; Pharm. Centr. 1855, 811. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 466; J. pr. Chem. LXV, 248; Pharm. Centr. 1855, 272. — (3) Pogg. Ann. XCV, 176.

aus dem alkoholischen Extract entwickelte bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech ohne zu schmelzen eigenthümlich riechende Dämpfe und verflüchtigte sich unter der Glühhitze ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen; er löste sich leicht in Alkohol und in Essigäther, in warmem Wasser allmälig mit gelblichgrüner, in Ammoniak mit gelber, in Kalilauge mit grünlichgelber Farbe; die alkoholische Lösung reagirte nicht auf Lackmus. Salm-Horstmar schliefst aus diesen Eigenschaften, diese grüne Substanz sei sowohl von den wachsartigen Körpern als auch von dem Chlorophyll verschieden. Grüne Substanz in Algen.

Gorup-Besanez (1) hat Mittheilungen gemacht über eine eigenthümliche Modification des Faserstoffs, welche sich aus einer durch Thoracocentese aus der Brusthöhle eines Tuberculösen entleerten Flüssigkeit abgelagert hatte. Dieser Faserstoff wurde bei fortgesetztem Auswaschen in kaltem Wasser allmälig zu einer aufgequollenen durchscheinenden Gallerte; er zeigte in seinen Reactionen die meiste Uebereinstimmung mit Muskelfibrin, unterschied sich aber von diesem durch Unlöslichkeit in Kalkwasser und nur theilweise Löslichkeit in caustischen Alkalien. Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. Fibrin.

Der *salpeters. Harnstoff* $C_2H_4N_2O_2$, HO, NO_5 krystallisirt nach Marignac (2) rhombisch, mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P$; es ist P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 132°30′, P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 92°24′; die Krystalle sind sehr deutlich spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$. Harnstoff.

Als allgemeiner verbreitete Bestandtheile des Thierorganismus haben Frerichs und Städeler (3) das Leucin und das Tyrosin erkannt. Wir kommen auf die Resultate Leucin.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 166; J. pr. Chem. LXVI, 122; Pharm. Centr. 1855, 474. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 88. — (3) Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, IV (Juli 1855).

Leucin. dieser Untersuchungen, über welche vervollständigte Mittheilungen zu erwarten sind, nach dem Erscheinen der letzteren ausführlicher zurück.

Nach Limpricht (1) läfst sich Leucin aus dem Valeral (dem Aldehyd der Valeriansäure) in derselben Weise darstellen, nach welcher Strecker (2) aus dem Aldehyd der Essigsäure das dem Leucin homologe Alanin erhielt. Man kocht das Valeral-Ammoniak in einer Retorte mit Blausäure und Salzsäure, bis die aus der geschmolzenen Ammoniakverbindung bestehende Oelschichte verschwunden ist, läfst die gröfste Menge des Chlorammoniums auskrystallisiren, entfernt die Salzsäure mit Bleioxydhydrat, das Blei mit Schwefelwasserstoff, und läfst den nach dem Verdunsten des Filtrats im Wasserbade bleibenden Rückstand aus heifsem schwachem Weingeist krystallisiren; so erhält man leicht reines Leucin.

Kreatin und Derivate desselben. Dessaignes hatte früher (3) durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin oder auf Kreatinin eine als *Methyluramin* bezeichnete Base von der Zusammensetzung $C_4H_7N_3$ erhalten, über welche er jetzt (4) weitere Untersuchungen veröffentlicht hat. — Das Methyluramin läfst sich betrachten als eine gepaarte Verbindung von Harnstoff und Methylamin, das Kreatin als glycols. Methyluramin *minus* Wasser, und das Sarkosin als eine amidartige Verbindung aus Glycolsäure und Methylamin. Dessaignes vermuthete hiernach, dafs sich aus diesen Verbindungen Methylamin darstellen lassen müsse, und er fand diefs bestätigt. Die Salze des Methyluramins entwickeln bei dem Erhitzen mit Kalilösung alkalische Dämpfe, deren Lösung in Salzsäure nach dem Verdampfen einen Rückstand läfst, aus welchem Alkohol mit Zurücklassung des gröfsten Theils des Chlorammoniums vorzugsweise salzs. Methylamin auflöst;

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 243; J. pr. Chem. LXV, 512. — (2) Jahresber. f. 1850, 381 ff. — (3) Jahresber. f. 1854, 681 ff. — (4) Compt. rend. XLI, 1258; Instit. 1856, 11; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 339; J. pr. Chem. LXVII, 282; Chem. Centr. 1856, 74.

durch Darstellung des Platindoppelsalzes und die Analyse desselben wurde das Methylamin mit Bestimmtheit nachgewiesen. Kreatin liefert bei dem Erhitzen mit Natron-Kalk gleichfalls Methylamin. Auch das Sarkosin giebt bei letzterer Behandlungsweise Methylamin, welches indessen aus diesem Körper noch in anderer Weise erhalten werden kann. Bei dem Erhitzen des schwefels. Sarkosins in wässeriger Lösung mit braunem Bleihyperoxyd tritt nämlich Zersetzung unter lebhaftem Aufbrausen ein, die Flüssigkeit nimmt alkalische Reaction an und entwickelt einen eigenthümlichen betäubenden Geruch; sie enthält dann schwefelsaures Methylamin, aus welchem durch Zersetzung mittelst Chlorbaryums und Versetzen des Filtrats mit Platinchlorid das Platindoppelsalz dargestellt werden kann. Endlich giebt das Kreatin auch bei der Einwirkung heifser Salpetersäure neben Ammoniak Methylamin. Kreatin und Derivate desselben.

Kreatin wird durch braunes Bleihyperoxyd bei Zusatz von Schwefelsäure oxydirt; bei dem Erhitzen wird die Säure gröfstentheils gesättigt. Das entstehende schwefels. Salz wurde in salzs. Salz umgewandelt und aus diesem ein Platindoppelsalz dargestellt, welches in orangefarbenen Prismen krystallisirte und dessen Zusammensetzung der Formel $C_4H_7N_3$, $HCl + PtCl_2$, also der des Doppelsalzes von salzs. Methyluramin und Platinchlorid, entsprach. Auch durch die Bestimmung des Wassergehaltes des oxals. Salzes und die Untersuchung der Eigenschaften der freien Base wurde diese als identisch mit dem Methyluramin erkannt; doch schien sowohl das oxals. Salz als das Platindoppelsalz in anderen Formen zu krystallisiren, als die mit Methyluramin, das durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin erhalten worden war, dargestellten Verbindungen gezeigt hatten.

Das Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von Kreatinin bewirkt Aufbrausen, Bräunung und später Trübung, und nach einigen Stunden scheiden sich kleine undeutliche und etwas gelbliche Krystalle ab, welche

Kreatin und Derivate desselben.

bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu dicken Krystallen werden. Diese sind das salpeters. Salz einer neuen sehr schwachen Base, deren Salze schon durch Wasser bei dem Auflösen in demselben theilweise zersetzt werden. Verdünnte Ammoniakflüssigkeit schlägt aus den Lösungen der Salze die Base als ein weifses amorphes, in Wasser unlösliches Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen und Trocknen eine zusammenhängende, leichte, zerreibliche Masse bildet, deren Pulver weich anzufühlen ist und bei dem Reiben electrisch wird, und deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{10}N_6O_6$ entsprach. Diese Base ist geschmacklos; sie löst sich in verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen, und aus den Lösungen krystallisiren bei dem Erkalten ihre Salze, die wenig löslich sind, heraus. Das salzs. Salz bildet kurze, stark gestreifte Prismen von der Zusammensetzung $2\,C_{12}H_{10}N_6O_6$, 3 HCl + 6 HO; das Platindoppelsalz, welches ziemlich löslich ist, bildet grofse Krystalle von der Zusammensetzung $2\,C_{12}H_{10}N_6O_6$, 3 HCl + $3\,PtCl_2$ + 6 HO. (Wegen der ungewöhnlichen Zusammensetzung dieser Salze beabsichtigt Dessaignes die Untersuchungen darüber später wieder aufzunehmen.) — Bei dem Erhitzen der neuen Base mit überschüssiger Salzsäure auf 100° zersetzt sie sich zu Oxalsäure, Chlorammonium und einem in langen glänzenden Prismen oder Blättern krystallisirenden Körper, welcher sich langsam in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und auch etwas in Aether löst, unangenehm und fast metallisch schmeckt, schmelzbar und unzersetzt flüchtig ist, mit Flamme ohne Rückstand verbrennt, schwach saure Reaction zeigt, und weder Kalk-, Baryt-, Bleioxyd-, Kupferoxyd- oder Zinkoxydsalze fällt, noch Quecksilberchlorid, noch salpeters. Silberoxyd in verdünnter Lösung. Dessaignes betrachtet diesen Körper als identisch mit dem von Liebig (1) aufgefundenen und das Sar-

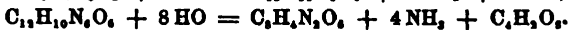
(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 885 (in der Anmerkung).

Kreatin und Derivate desselben.

kosin in geringer Menge begleitenden; er fügt den von Liebig gemachten Angaben noch die hinzu, dafs dieser Körper in etwas concentrirter Lösung die salpeters. Salze von Silberoxyd und Quecksilberoxydul fällt. Die Zusammensetzung dieses Körpers entsprach der Formel $C_8H_4N_2O_6$. — Die Bildung der unlöslichen Base aus dem Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$ und des von Liebig entdeckten Körpers aus der ersteren erklärt Dessaignes durch die Formeln :



$$2\,C_8H_7N_3O_2 + 14\,O = C_{12}H_{10}N_6O_6 + 4\,CO_2 + 4\,HO;$$



$$C_{12}H_{10}N_6O_6 + 8\,HO = C_8H_4N_2O_6 + 4\,NH_3 + C_4H_2O_8.$$

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kreatin bildete sich eine geringe Menge eines weifsen Pulvers, welches mit der vorstehend besprochenen Base identisch zu sein schien und bei dem Erhitzen mit Salzsäure den von Liebig entdeckten Körper gab. Der letztere wurde auch bei dem Verdunsten der Mutterlauge, aus welcher das salpeters. Salz der neuen Base auskrystallisirt war, erhalten.

Thierchemie. Verdauung.

Blondlot (1) hat die Ansicht zu vertheidigen gesucht, die Verdauung des Stärkmehls beruhe nicht auf einer Umwandlung desselben zu Gummi und Zucker in dem Magen, sondern hier werde es nur so fein zertheilt, dafs es in die Chylusgefäfse eindringen könne.

Berthelot (2) hat die zerlegende Wirkung der pankreatischen Flüssigkeit auf Fette (3) auch an künstlich dargestelltem Fett geprüft. Monobutyrin (4) wurde durch pankreatische Flüssigkeit fast vollständig zu Buttersäure und Glycerin zerlegt; Speichel zeigte keine merkliche Einwirkung auf dasselbe. Er liefs auch pankreatische Flüssigkeit auf Schweinefett einwirken, und constatirte die Zer-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 228. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 29. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 525; f. 1850, 562; f. 1854, 691. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 454.

setzung desselben unter Freiwerden einer bei 61° schmelzenden fetten Säure und wahrscheinlich auch von Glycerin.

Blut. Ueber den Zuckergehalt des Bluts vor und nach seinem Durchgang durch die Leber und über die Frage, ob in der Leber Zuckerbildung stattfinde, sind zahlreiche Aufsätze (1) veröffentlicht worden, über welche wir hier nur eine gedrängte Uebersicht geben dürfen.

Cl. Bernard hatte in Folge seiner mit Barreswil gemachten Wahrnehmung (2), dafs Zucker constant in der Leber enthalten ist, die Ansicht entwickelt, dafs diesem Organ wesentlich die Function, Zucker zu bilden, zukomme, und er hatte dafür als weitere Beweise angeführt, dafs bei fleischfressenden Thieren das Blut vor dem Eintritt in die Leber in der Pfortader keinen Zucker enthält, während das Blut nach dem Austritt aus der Leber in den Lebervenen einen erheblichen Gehalt an Zucker nachweisen läfst. — Figuier (3) fand den Zuckergehalt der Leber bestätigt (aus der Leber vom Kaninchen habe er bis zu 1,3, aus der vom Ochsen bis zu 1,4 pC. Zucker erhalten), aber er bestritt, dafs der Zucker in der Leber gebildet werde. Nach seiner Ansicht ist Zucker überhaupt in dem normalen Blute enthalten; auch bei der Fütterung von Thieren mit Fleisch werde in der Nahrung (in den Blutgefäfsen) Zucker gereicht; aller in der Leber sich findende Zucker stamme von stärkmehl- oder zuckerhaltigen Nahrungsmitteln, und die Leber sei nur ein den Zucker ansammelndes, nicht ein ihn bildendes Organ. — C. G. Lehmann, welcher schon früher der Bernard'schen Ansicht günstige Resultate bei der Vergleichung der Zusammensetzung des Pfortader- und des Lebervenenbluts von Pferden erhalten hatte (4), fand auch

(1) Zusammenstellungen darüber finden sich Arch. ph. nat. XXIX, 25; XXXI, 32. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895. — (3) Compt. rend. XL, 228; ausführlicher J. pharm. [3] XXVII, 343. 426. — (4) Jahresber. f. 1851, 590 f.

in neueren Versuchen (1) diese Ansicht bestätigt. Er fand in dem Pfortaderblut von Hunden, die gefastet hatten oder mit Fleisch gefüttert waren, keinen Zucker, in dem Lebervenenblut hingegen 0,6 bis 0,9 pC. von dem Gewicht des festen Blutrückstands; das Pfortaderblut von mit Kartoffeln gefütterten Hunden enthielt nur Spuren von Zucker, das Lebervenenblut 0,8 bis 1 pC.; das Pfortaderblut von mit Kleie, Heu und Stroh gefütterten Pferden enthielt 0,05 pC. Zucker, das Venenblut hingegen 0,6 bis 0,9 pC. (stets von dem Gewicht des festen Blutrückstands). Er fand weiter bestätigt, dafs bei dem Durchgang des Bluts durch die Leber das Fibrin ganz, das Albumin in erheblicher Menge verschwindet, und er beharrte bei der schon früher ausgesprochenen Ansicht, dafs sich der Zucker in der Leber aus dem Fibrin bildet. Bernard selbst (2) hat an die Mittheilung dieser Versuche von Lehmann Betrachtungen geknüpft, die Unrichtigkeit der Behauptung von Figuier, dafs in der Leber der schon vorhandene Zucker nur angehäuft werde, darzuthun. Figuier (3) blieb bei seiner Ansicht, und behauptete namentlich, bei mit rohem Fleisch gefütterten Thieren enthalte das Pfortaderblut 2 bis 4 Stunden nach der Fütterung allerdings Zucker (er glaubte von diesem 0,23 bis 0,25 pC. zu finden). Wir gehen auf die näheren Angaben Figuier's und auf Bernard's widerlegende Besprechung (4) nicht näher ein; Versuche von Poggiale (5) und von Leconte (6), und namentlich Untersuchungen, die von einer Commission der Pariser Academie Blut.

(1) Compt. rend. XL, 585; Schmidt's Jahrb. d. Med. LXXXVII, 281. — (2) Compt. rend. XL, 589; Instit. 1855, 100. — (3) Compt. rend. XL, 674; J. pharm. [3] XXVIII, 20. Auch G. Colin sprach als Resultat seiner Versuche aus, dafs das Pfortaderblut mit Fleisch gefütterter Thiere bereits Zucker enthalte (Compt. rend. XL, 1268). — (4) Compt. rend. XL, 716. — (5) Compt. rend. XL, 887; J. pharm. [3] XXVIII, 161. — (6) Compt. rend. XL, 903.

Blut. ausgeführt wurden und über welche Dumas (1) Bericht erstattete, haben in Uebereinstimmung mit den von Bernard und Lehmann erhaltenen Resultaten ergeben, dafs bei mit Fleisch gefütterten Hunden das Pfortaderblut keine wahrnehmbare Menge Zucker enthält, während in dem Lebervenenblut derselben Hunde die Gegenwart von Zucker mit Bestimmtheit nachweisbar war. Figuier (2) suchte indefs durch neue Versuche zu zeigen, dafs unter solchen Umständen auch in dem Pfortaderblut etwas Zucker enthalten sei, was Bernard (3) und Lehmann (4) zu einer abermaligen Widerlegung veranlafste. Bernard begründete hier zugleich die Ansicht, dafs der Zucker in der Leber nicht aus einem Bestandtheil des ihr zugeführten Bluts, sondern aus einem in der Substanz der Leber selbst enthaltenen Stoff gebildet werde; er fand, dafs die Leber eines mit Fleisch ernährten Hundes, nachdem sie vollständig von Blut befreit und mit Wasser ausgewaschen worden war, nach einigen Stunden neuerdings Zucker enthielt. — Die widersprechenden Angaben der einzelnen Forscher beruhten theilweise auf den zu der Erkennung des Zuckers angewendeten und sehr verschiedenartig interpretirten Verfahrungsweisen. Figuier namentlich scheint zuerst aus der Reduction von Kupferoxydul aus der Lösung von Kupferoxyd und Weinsäure in Kali unbedingt auf Zucker geschlossen zu haben; später hatte er angegeben, in dem Pfortaderblut sei Zucker zusammen mit anderen Substanzen enthalten, die seine unmittelbare Nachweisung durch geistige Gährung verhindern. Longet (5) besprach, dafs der Zucker bei Gegenwart von eiweifsartigen Substanzen, auf welche der Magensaft eingewirkt habe, nicht durch die alkalische Kupferoxydlösung angezeigt werde, und dafs aus

(1) Compt. rend. XL, 1281; Instit. 1855, 220; J. pharm. [3] XXVIII, 107; Cimento II, 127. — (2) Compt. rend. XLI, 352; ausführlicher J. pharm. [3] XXVIII, 260. — (3) Compt. rend. XLI, 461. — (4) Compt. rend. XLI, 661. — (5) Compt. rend. XL, 286.

Blut.

diesem Grunde das zuckerhaltige Pfortaderblut zuckerfrei erscheinen könne. Bei den Versuchen der Commission der Pariser Academie wurde die Anwesenheit von Zucker danach beurtheilt, ob geistige Gährung hervorgerufen werden konnte oder nicht. Lehmann (1) hat seine Methode, Zucker im Blute aufzusuchen, beschrieben; es ist die schon früher von ihm angewendete, aus dem alkoholischen Extract der auf Zucker zu untersuchenden Substanz mittelst alkoholischer Kalilösung Zuckerkali zu fällen, und dieses zum Nachweis des Zuckers mit alkalischer Kupferlösung zu behandeln oder nach der Neutralisation mit Weinsäure mit Bierhefe zu versetzen.

Lehmann hatte gefunden, dafs in dem arteriellen Blut im Allgemeinen kein Zucker enthalten ist. Pavy, welcher über die Metamorphose des Zuckers im Blut bei der Circulation desselben im Thierkörper Untersuchungen angestellt hat (2), fand indessen, dafs der Zucker nach dem Durchgang des Bluts durch die Lungen noch nicht vollständig verschwunden ist, dafs aber der geringe Gehalt des arteriellen Bluts an Zucker bei dem Durchgang durch die Capillargefäfse weiter zerstört wird, und zwar in den verschiedenen Theilen des Körpers ungleich vollständig.

Lehmann (3) hatte auch gefunden, dafs bei dem Durchgang des Bluts durch die Leber ein Theil des Blutroths (Hämatins oder Hämatosins) verschwindet. Später hat er eine vorläufige Mittheilung (4) darüber gemacht, dafs das Blutroth wahrscheinlich zur Bildung von Zucker in der Leber verwendet werde, sofern das erstere Zucker liefern könne. Der Farbstoff des Blutes lasse sich krystallinisch darstellen; werde er in diesem reinen Zustand in Alkohol gelöst, mit etwas Salpetersäure versetzt und

(1) Compt. rend. XLI, 661; J. pharm. [3] XXVIII, 444. Figuier's Bemerkungen Compt. rend. XLI, 713; J. pharm. [3] XXIX, 96. — (2) Phil. Mag. [4] X, 144; Pharm. J. Trans. XV, 283; Instit. 1856, 7. — (3) In der S. 735 unter (1) angef. Abhandl. — (4) Compt. rend. XL, 774.

Blut. gekocht, so trete, während gleichzeitiger Bildung von Salpeteräther, aller Stickstoff aus dem Blutfarbstoff aus, und es entstehe eine stickstofffreie Säure und eine Substanz, welche in alkalischer Flüssigkeit das Kupferoxyd zu Oxydul reducire und mit Hefe Kohlensäure und Alkohol liefere.

Ch. Robin (1) hat die rothe krystallinische Substanz untersucht, welche sich nach dem Ergufs von Blut im Gewebe des Organismus ausscheidet und als *Hämatoïdin* bezeichnet worden ist. Das von ihm untersuchte Hämatoïdin hatte sich in einer Cyste der Leber in erheblicher Menge (3 Grm.) ausgeschieden. Es bildete Nadeln und schiefrhombische Prismen mit Winkeln von 118° und 62°. Es entwickelte bei dem Erhitzen an der Luft den Geruch nach verbrannter Thiersubstanz und brannte dann unter Zurücklassung kohligen Rückstandes; bei Luftabschlufs erhitzt gab es stinkende Dämpfe, eine theerartige Substanz und kohligen Rückstand. Es war unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin, flüchtigen Oelen und Essigsäure; es löste sich leicht in Ammoniak mit amaranthrother Färbung, welche bald in Gelb und dann in Braun überging; in Kali- und in Natronlauge schwoll es auf, zerfiel und löste sich allmälig in geringer Menge mit rother Färbung. In Salpetersäure löste es sich mit dunkelrother Färbung, in Salzsäure in geringer Menge mit gelber Färbung; in Schwefelsäure war es unlöslich und färbte es sich darin nur dunkler. Die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Substanz hinterliefs bei dem Verbrennen nur unerhebliche Mengen Asche, die keinen Kalk aber Spuren von Alkalisalzen und namentlich Eisen enthielt. Es wurden darin 65,0 u. 65,9 pC. Kohlenstoff, 6,4 u. 6,5 pC. Wasserstoff und 10,5 pC. Stickstoff gefunden. Robin giebt dieser Substanz die Formel $C_{14}H_9NO_3$ (nach dieser berechnen sich 64,1 pC. Kohlenstoff, 6,9 Wasserstoff und 10,7 Stickstoff);

(1) Compt. rend. XLI, 506; Instit. 1855, 347; J. pr. Chem. LXVII, 161; Pharm. Centr. 1855, 866; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 427.

er erinnert daran, dafs **Mulder** (1) für das Blutroth (Hämatin oder Hämatosin) die Formel $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$, für das mittelst Schwefelsäure eisenfrei gemachte (2) die Formel $C_{44}H_{22}N_3O_6$ gegeben hatte, setzt statt der letzteren die Formel $C_{14}H_8NO_2$, und kommt zu dem Resultat, das Hämatoïdin entstehe aus dem Hämatin oder Hämatosin, indem aus dem letzteren das Eisen austrete und dafür Wasser aufgenommen werde. Blut.

Ueber die normale Aenderung der Zusammensetzung der Kuhmilch in den verschiedenen Tagesperioden sind von **Struckmann** (3) unter **Bödeker**'s Leitung Untersuchungen ausgeführt worden. **Struckmann** fand für Milch von derselben Kuh (I), die im Januar um 4 Uhr Morgens (*a*) und um 12 Uhr Mittags (*b*) gemolken war, sodann für Milch von einer andern Kuh (II), die im April um 4 Uhr Morgens (*a*), um 12 Uhr Mittags (*b*) und um 7 Uhr Abends (*c*) gemolken war (in beiden Fällen 14 Tage nach dem Kalben; die Fütterung geschah Morgens von 6 bis 10 Uhr und Abends von 5 bis 8 Uhr), folgende Zusammensetzung (die Zahlen sind die Mittel je zweier gut übereinstimmender Bestimmungen) : Milch.

	I		II		
	a	*b*	*a*	*b*	*c*
Spec. Gew.	1,039	1,038	1,038	1,040	1,036
Feste Stoffe (pC.)	10,25	11,78	10,03	10,80	13,40
Wasser	89,75	88,22	89,97	89,20	86,60
Fette	2,43	3,64	2,17	2,63	5,42
Milchzucker	4,10	4,41	4,30	4,72	4,19
Milchsäure	—	—	0,05	0,05	—
Albumin	0,44	0,62	0,44	0,32	0,31
Caseïn	2,53	2,30	2,24	2,36	2,70
Salze	0,75	0,81	0,88	0,72	0,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Berzelius' Jahresber. XIX, 662. — (2) Berzelius' Jahresber. XXV, 877. — (3) Aus dem Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königr. Hannover, 3. Jahrg. (1855), 417 in Pharm. Centr. 1855, 695; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 150; J. pr. Chem. LXVIII, 24.

Milch. Der Fettgehalt der Milch nimmt vom Morgen zum Abend zu, während der Gesammtgehalt an Proteïnsubstanzen fast constant bleibt und der Gehalt an Milchzucker um Mittag ein Maximum zu erreichen scheint; das spec. Gew. war stets nahezu dasselbe, und aus ihm kann kein Schlufs auf die Zusammensetzung der Milch gezogen werden.

Wiederholt war die Ansicht ausgesprochen worden, die Milch könne durch längere Stagnation in den Milchdrüsen sauer werden. Schlofsberger (1) hat zur Prüfung dieser Ansicht Beobachtungen angestellt und veranlafst. Die von ihm gesammelten (an Kühen und an Menschen constatirten) Thatsachen widersprechen durchgängig einer Säuerung der Milch bei langem Verweilen im Euter, selbst in Fällen, in denen die Stagnation des Secretes aufserordentlich lange gedauert hatte.

Harn. Ueber die Mengen Phosphorsäure und phosphors. Erden, Schwefelsäure, Chlornatrium und Harnstoff, die im menschlichen Harn enthalten sind und innerhalb 24 Stunden durch denselben ausgeschieden werden, machte Duncklenberg (2) Mittheilungen. — Neubauer (3) veröffentlichte Untersuchungen über den Ammoniakgehalt des normalen Harns. Er bestimmte den Ammoniakgehalt nach Schlösing's Verfahren (4), nachdem er sich versichert hatte, dafs hierbei aus dem Harnstoff oder den Farbstoffen des Harns kein Ammoniak gebildet wird; er fand in normalem menschlichem Harn von Männern von 24 bis 36 Jahren 1,0 bis 2,3 p. M. Ammoniak (5). Bei weiteren Untersuchungen (6) wurde der Ammoniakgehalt des Harns kleiner gefunden,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 76. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 88; J. pr. Chem. LXIV, 235; Pharm. Centr. 1855, 157; bezüglich der Bestimmung der Phosphorsäure vgl. den Bericht über analytische Chemie. — (3) J. pr. Chem. LXIV, 177; Pharm. Centr. 1855, 257. Heintz' Erinnerung an seine Nachweisung von Ammoniak in normalem Harn J. pr. Chem. LXIV, 399. — (4) Jahresber. f. 1851, 628. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 577. — (6) J. pr. Chem. LXIV, 278; Pharm. Centr. 1855, 281.

im Durchschnitt länger fortgesetzter Bestimmungen bei einem 36jährigen gesunden Manne = 0,52 p. M., bei einem 20jährigen = 0,39 p. M.; ersterer entleerte innerhalb 24 Stunden durchschnittlich in 1592 CC. Harn 0,835 Grm. Ammoniak (entsprechend 2,636 Chlorammonium), letzterer in 1558 CC. Harn 0,614 Grm. Ammoniak (entsprechend 1,931 Chlorammonium). Bei Versuchen, wo innerhalb 5 Tagen 10 Grm. Chlorammonium eingenommen wurden, fand sich das hierin enthaltene Ammoniak fast vollständig im Harn wieder, dessen Ammoniakgehalt, nach Abzug der durch vorgängige Versuche ermittelten Normalmenge des im Organismus gebildeten Ammoniaks, 9,957 Grm. Chlorammonium entsprach. Neubauer betrachtet es hiernach als wahrscheinlich, dafs Ammoniaksalze mindestens gröfstentheils unverändert in den Harn übergehen, und er läfst die von Jones (1) behauptete Umwandlung des Ammoniaks zu Salpetersäure im Organismus als zweifelhaft dahin gestellt sein. Harn.

Ueber Zuckergehalt in diabetischem Harn, namentlich bezüglich der Bestimmung desselben, haben Wicke und Listing (2) Mittheilungen gemacht; Baudrimont (3) über die Schwankungen des Zuckergehaltes in diabetischem Harn von derselben Person zu verschiedenen Tageszeiten; E. E. Schmid (4) darüber, dafs auch in diabetischem Harn Harnstoff enthalten ist, und über die Nachweisung des letzteren in solchem Harn. — Toel (5) veröffentlichte Untersuchungen über Cystinbildung, welche er bei mehreren Gliedern derselben Familie zu constatiren Gelegenheit hatte. Wir theilen hier nur die Resultate der vollständigsten Beobachtungsreihe mit. Der Morgenharn einer 28jährigen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 582; f. 1851, 322; f. 1853, 333; f. 1854, 313. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 87 ff.; vgl. den Bericht über analytische Chemie. — (3) Compt. rend. XLI, 177; J. pr. Chem. LXVII, 188; Pharm. Centr. 1855, 704. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 331. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 247; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 315.

Harn. Frau setzte rasch ein aus Cystinkrystallen (mikroscopischen sechsseitigen Tafeln) bestehendes Sediment (durchschnittlich täglich 0,01 Grm.) ab; eine gröfsere Menge dieses seltenen Bestandtheils des Harns blieb in diesem gelöst. Der stets sauer reagirende Harn hatte das spec. Gew. 1,015 bis 1,022; der in 24 Stunden gelassene Harn enthielt 14 bis 19 Grm. Harnstoff, 0,09 bis 0,24 Harnsäure, 9,4 bis 12,0 Chlornatrium, 1,3 bis 1,5 Cystin (letzteres wurde bestimmt aus dem Schwefelgehalt des Harns, nach Abzug des in Form von schwefels. Salzen vorhandenen Schwefels).

Eiter. Bödeker (1) hat Beiträge zur chemischen Kenntnifs des Eiters veröffentlicht, welche namentlich den Fett- und Phosphorgehalt des Eiters, die darin enthaltenen Proteïn- und Extractivstoffe betreffen; unter letzteren bezeichnet Bödeker als *Chlorrhodinsäure* eine häufig im Eiter vorkommende Substanz, welche durch Chlorwasser in wässerigen verdünnten Lösungen schwach rosenroth, in concentrirteren intensiv dunkelroth gefärbt wird. Overbeck (2) untersuchte bläulich-grünen Eiter, dessen Farbstoff er als *Pyoverdin* bezeichnet und als eigenthümlich betrachtet.

Eischale. In der Eischale vom Brillen-Kaiman (*Alligator sclerops* Schn.) fand, nach Wicke's (3) Mittheilung, Brummerstädt 91,10 pC. kohlens. Kalk, 2,33 kohlens. Magnesia, 0,54 phosphors. Erden, 5,09 organische Substanzen und 1,36 Wasser (Summe 100,42).

Speichelstein. H. Ludwig (4) fand in einem Speichelstein aus der Submaxillardrüse eines Mannes 77,35 pC. phosphors. Kalk, 9,47 Wasser (diese beiden Bestandtheile nach Ludwig's Ansicht zu $3\,CaO, PO_5 + 2\,HO$ vereinigt) und 13,18 organische stickstoffhaltige Substanz; das spec. Gew. des Steines

(1) Henle und Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, VI, 2. Heft; Schmidt's Jahrb. der Medic. LXXXVIII, 162. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXI, 157. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 376; Pharm. Centr. 1855, 816. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 2; Pharm. Centr. 1855, 803.

war 1,548. O. Henry d. j. (1) fand eine Concretion (von 1,394 spec. Gew.), die in der Pankreasdrüse eines an Magenkrebs gestorbenen Greises gefunden wurde, zu $\frac{2}{3}$ aus phosphors. Kalk bestehend, im Uebrigen aus kohlens. Kalk und thierischer Materie zu etwa gleichen Theilen, neben Spuren von phosphors. Natron und Chlornatrium. J. Nicklès (2) fand in einem kupferartig aussehenden Nierenstein (von 2,26 spec. Gew.) eines Ochsen 90,10 pC. kohlens. Kalk, 3,27 organische Substanz, 5,06 Wasser, 1,57 phosphors. Kalk und Magnesia.

Pankreasstein.

Nierenstein.

Zur Kenntnifs des Fötuslebens.

Schlofsberger (3) hat Beiträge zur chemischen Kenntnifs des Fötuslebens mitgetheilt, die Resultate der Untersuchungen von vier, 4, 6, 10 und 20 Wochen alten, im unverletzten Uterus eingeschlossenen Embryonen von Kühen. — Die *Uterinmilch der Wiederkäuer*, das Secret der eigenthümlichen, auf der Innenfläche des Uterus der Wiederkäuer sich findenden Drüsen, liefs sich durch Abschaben und schwachen Druck auf die Drüsen frei von Blut erhalten; sie war eine der Milch oder dem Chylus ähnlich aussehende Flüssigkeit von Rahmconsistenz, reagirte stets schwach sauer, enthielt Eiweifs, Fett und unorganische Bestandtheile, kein Fibrin und keinen Zucker. Sehr übereinstimmend ergab die Uterinmilch bei dem Fötus von 6 und bei dem von 20 Wochen 88 pC. Wasser und 12 pC. bei 120° getrockneten Rückstand, und in letzterem 1,5 Fett, 9,6 Eiweifs sammt zelligen Gebilden und Extractivmaterien, und 0,7 Asche (letztere enthielt Phosphorsäure, Alkalien, Kalk, eine Spur Chlor und Eisenoxyd). — Die *Flüssigkeit im Fötusmagen* war in allen 4 Fällen klar, gelblich, fadenziehend, schwach alkalisch reagirend, wurde durch Kochen nicht getrübt, gab aber mit Essigsäure einen reichlichen

(1) J. pharm. [3] XXVII, 285; Pharm. Centr. 1855, 512. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 46. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 67; Müller's Archiv f. Physiologie 1855, 504; N. Jahrb. Pharm. V, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 907; Schmidt's Jahrb. d. Med. LXXXIX, 145.

Zur Kenntnifs des Fötus-lebens.

gallertartigen, in überschüssiger Essigsäure unlöslichen Niederschlag von s. g. Schleimstoff, und noch nach Abscheidung des Schleimstoffes Fällung durch Gerbsäure. Die Magenflüssigkeit des Fötus von 20 Wochen ergab auf 98,6 Wasser 1,4 feste Stoffe, und zwar 0,44 Schleimstoff, 0,96 Salze, 0,10 durch Gerbsäure fällbare Substanz. Der Labmagen des 20wöchigen Fötus zeigte bereits das Vermögen, Milch zu coaguliren. — Bezüglich des *Wasser- und Fettgehaltes einiger Fötustheile* verweisen wir, was die Einzelnheiten betrifft, auf die Abhandlung, und heben nur das allgemeinere Resultat hervor, dafs viele Gewebe des Fötus weit wässeriger sind als das Blut desselben (letzteres enthielt bei dem 6wöchigen Fötus 82,8, bei dem 20wöchigen 80,65 pC. Wasser), so dafs gerade die blutreichsten Fötusorgane die wasserärmsten sind. Das Blut des 20wöchigen Fötus ergab bei 24stündigem Stehen kein Fibringerinnsel; bei dem Kochen mit etwas Essigsäure gab es 14,7 pC. Gerinnsel (Albumin mit Hämatoglobulin). Aus den Sehnenanlagen, dem Bindegewebe und der Haut des 6wöchigen Fötus war durch längeres Kochen unter 4 Atmosphären Druck kein Leim zu erhalten. — Die *Amniosflüssigkeit* zeigte bei dem 4-, dem 6- und dem 10wöchigen Fötus gleiche Eigenschaften; sie war eine schwach riechende, alkalisch reagirende, bei dem Abdampfen Häute bildende Flüssigkeit von 1,011 bis 1,014 spec. Gew., sie zeigte bei dem Kochen für sich oder mit Essigsäure kaum Trübung, gab mit Mineralsäuren, Alkohol, Quecksilberchlorid, Ferrocyankalium keinen Niederschlag, gerann nicht durch Lab, gab mit Chlorcalcium Trübung, mit Galläpfeldecoct und basisch-essigs. Bleioxyd reichlichen Niederschlag; Harnstoff liefs sich darin nicht nachweisen; der Gehalt an festen Stoffen betrug nur 1,07 bis 1,16 pC., worin 0,14 bis 0,18 organische Substanzen und 0,93 bis 0,96 Salze. Die Amniosflüssigkeit bei dem 20wöchigen Fötus, welche 3,62 pC. feste Stoffe und das spec. Gew. 1,025 ergab, auch schon bei dem Kochen für sich und noch reichlicher bei Ansäue-

rung einen Niederschlag gab, betrachtete Schlofsberger als pathologisch verändert. Zur Kenntnifs des Fötuslebens.

Untersuchungen über den Fötalharn hat W. Moore (1) ausgeführt. Er erklärt denselben für eine eiweifshaltige aber zuckerfreie Flüssigkeit von schwacher, bald alkalischer bald saurer Reaction, die zum Theil die gewöhnlichen Harnsalze enthält, reich ist an einem sehr stickstoffhaltigen Körper (wahrscheinlich Allantoïn), aber keinen Harnstoff liefert, und aus der beim Stehenlassen eine sehr beträchtliche Menge kernhaltigen Pflasterepithels sich absetzt.

Valenciennes und Fremy haben Untersuchungen über die Zusammensetzung des Muskelfleisches bei verschiedenen Thieren angestellt, deren Resultate bis jetzt nur auszugsweise (2) bekannt geworden sind. — Bezüglich der Muskeln der Wirbelthiere bestätigten sie das Vorkommen des Kreatins, des Kreatinins und der Inosinsäure; das Kreatinin sei ein sehr allgemein verbreiteter Bestandtheil in solchen Muskeln und finde sich häufig im freien Zustande, wo es alkalische Reaction verursache, oft auch in Verbindung mit Phosphorsäure. Die saure Reaction des Muskelfleisches werde manchmal durch Milchsäure hervorgebracht, meistens aber durch saures phosphors. Kali KO, 2 HO, PO_5, welches aus dem mit schwachem Weingeist bereiteten Extract des Muskelfleisches nach dem Concentriren desselben bis zu Syrupdicke auskrystallisire; in gröfserer Menge finde sich dieses Salz in dem Muskelfleisch von Thieren mit sehr entwickelten Knochen, in geringerer bei den Gliederthieren und Mollusken. — Die Muskeln der Wirbelthiere enthalten beträchtliche Mengen Fett, welches aus Oleïn, Margarin und Stearin nach veränderlichen Verhältnissen bestehe. Neben diesen neutralen Fetten sei darin noch eine andere fettartige Substanz enthalten, welche bei Muskeln.

(1) Aus Dublin Med. Journ., August 1855, in Schmidt's Jahrb. d. Med. LXXXIX, 146. — (2) Compt. rend. XLI, 735; Instit. 1855, 393; J. pharm. [3] XXVIII, 401; Chem. Centr. 1856, 129.

Muskeln. dem Behandeln der Muskeln mit schwachem Weingeist sich löse und bei dem Verdampfen dieses Auszuges als ein zäher, bernsteingelber, in Wasser unvollständig löslicher Rückstand hinterbleibe; dieser sei das Natronsalz der Elaïnphosphorsäure (Oleophosphorsäure), einer der von Fremy (1) aus dem Gehirn dargestellten stickstoff- und phosphorhaltigen Säuren. Die Elaïnphosphorsäure komme in fast allen Theilen des thierischen Organismus vor; ihre Menge in dem Muskelgewebe nehme zu mit dem Alter der Thiere und variire auch bei den verschiedenen Arten von Wirbelthieren. Die Fische mit weifsem weichem Fleisch (Weifsfisch, Scholle, Plattfisch) enthalten z. B. nur wenig davon, die Fische mit festerem Fleisch (Häring, Makrele, Forelle, Lachs) hingegen bedeutende Mengen. — Der Farbstoff in den gerötheten Muskeln des Lachses, der Forellen u. a. sei eine schwache fette Säure, welche sich darstellen lasse durch Auspressen von Lachsmuskeln, Schütteln des so erhaltenen rothen Oels mit kaltem, mit etwas Ammoniak versetztem Weingeist, wo die färbende Substanz von dem Alkohol aufgenommen werde, und Zersetzen des sich bildenden Ammoniaksalzes durch eine Säure; die auf diese Art dargestellte, als *Lachssäure (acide salmonique)* bezeichnete Substanz sei zähe, roth, den fetten Säuren sich ähnlich verhaltend. Die Lachssäure finde sich in erheblicher Menge und mit Elaïnphosphorsäure gemischt in dem Laich des Lachses. In sehr ähnlichen Arten des Genus *Salmo* seien übrigens verschiedene Mengen Lachssäure enthalten. — Die Muskeln der Crustaceen scheinen eine einfachere Zusammensetzung zu haben als die der Wirbelthiere, und den Muskeln der Fische analog zu sein. In ihnen fehle meistens das saure phosphors. Kali; hingegen enthalten sie erhebliche Mengen von Elaïnphosphorsäure; Kreatin und Kreatinin liefs sich aus den Muskeln mehrerer Crustaceen darstellen.

(1) Ann. ch. phys. [3] II, 463; Berzelius' Jahresber. XXII, 551.

— Die Muskeln von Mollusken enthalten keine wahrnehmbaren Mengen von saurem phosphors. Kali, Elaïnphosphorsäure, Kreatin und Kreatinin, aber Taurin, dessen Identität durch genaue Untersuchung der Eigenschaften wie durch die Elementaranalyse constatirt wurde und welches Valenciennes und Fremy als einen für die Molluskenmuskeln characteristischen Bestandtheil betrachten. Muskeln.

Bibra (1) hat das Muskelfleisch an Cholera Verstorbener untersucht; die zur Untersuchung verwendeten Muskeln waren die *Musc. glutaei* und *vasti* und des Unterschenkels. Den Wassergehalt fand er zu 69 bis 77 pC. Der Aschengehalt der frischen Muskeln betrug 1,0 bis 1,1 pC.; es waren darin schwefels. Salze, welche Bibra früher in allen Aschen des menschlichen Muskelfleisches gefunden hatte, nicht nachzuweisen. Harnstoff, welchen schon vorher Buhl und Voit im Muskelfleisch der Choleraleichen nachgewiesen und bestimmt hatten, fand sich in den von Bibra untersuchten Muskeln zu 0,02 bis 0,09 pC. der frischen Muskelsubstanz. Aus 100 Th. der letzteren erhielt er 0,13 bis 0,17 pC. Kreatin. Er hat auch das Gehirn und die Nerven an Cholera Verstorbener auf den Gehalt an Fett, Wasser und festen Theilen untersucht; eine bestimmte Abweichung von der normalen Zusammensetzung ergab sich nicht. Bezüglich der Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Cloëtta (2) hat seine Untersuchungen über das Lungengewebe (3) fortgesetzt und gefunden, daſs in demselben Inosit, Harnsäure, Taurin und Leucin vorkommen. — Frische Ochsenlungen wurden zerhackt mit reinem Wasser 12 bis Lungengewebe.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 206; Pharm. Centr. 1855, 475. — (2) Aus d. Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Zürich, IV, in J. pr. Chem. LXVI, 211; Ann. Ch. Pharm. XCIX, 289 (zugleich mit anderen, im folgenden Jahresber. zu besprechenden Untersuchungen); im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 915; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 369; Chem. Gaz. 1856, 61. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 711.

Lungengewebe. 18 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen, die abgepreſste Flüssigkeit zur Coagulation von Eiweiſs und Blutfarbstoff unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure erhitzt, die abgeseihte Flüssigkeit im Wasserbade auf $\frac{1}{10}$ ihres Volums abgedampft und mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, und das gelbe Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein voluminöser Niederschlag (*A*) entstand, der von der Flüssigkeit (*B*) getrennt wurde. — Der Niederschlag *A* wurde mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt. Aus der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich nach 24 Stunden krystallinische Körner von *Harnsäure* ab. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde bei 100° so weit verdampft, daſs sie sich mit Alkohol versetzt bleibend trübte, und dann mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt und bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt; nach mehrtägigem Stehen schied sich eine krystallinische Substanz ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Diese Substanz krystallisirt aus der heiſsen wässerigen Lösung in rhombischen Prismen von 138°52′ und 41°8′, löst sich bei 24° in dem 6,5fachen Gewicht Wasser, ist unlöslich in Aether und in kaltem Weingeist, löst sich aber in siedendem verdünntem Weingeist und scheidet sich bei dem Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die Krystalle schmecken rein süſs und verwittern an der Luft. Sie ergaben die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\ HO$ (das Krystallwasser entweicht vollständig bei 100°) und stimmen in dieser Beziehung wie in den anderen Eigenschaften mit dem von Scherer (1) aus Muskelfleisch erhaltenen *Inosit* überein. Eine Lösung von Inosit wird durch einfach-essigs. Bleioxyd nicht getrübt; auf Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd bildet sich eine durchsichtige Gallerte, welche alsbald weiſs und kleisterartig wird und die in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit kohlensäurefreiem Wasser und dann

(1) Jahresber. f. 1850, 537; f. 1851, 552.

mit verdünntem Weingeist ausgewaschen eine Bleiverbindung, nach dem Trocknen im leeren Raume $C_{12}H_{12}O_{12}$ + 5 PbO, hinterliefs. — Die Flüssigkeit *B* wurde mittelst Schwefelwasserstoffs von Blei befreit, das Filtrat bei 100° zu Syrupconsistenz eingedampft, die Lösung des Rückstandes in schwachem Weingeist (um die in reichlicher Menge vorhandenen essigs. Alkalien zu entfernen) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aus der von den ausgeschiedenen schwefels. Alkalien abfiltrirten Flüssigkeit die überschüssige Schwefelsäure durch Barytwasser vorsichtig ausgefällt, und die vom schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit so weit eingedampft, bis bei Mischung mit einem gleichen Volum wasserfreien Alkohols bleibende Trübung eintrat. Die in diesem Verhältnifs mit Alkohol versetzte und bis zum Verschwinden der Trübung erwärmte Flüssigkeit schied nach einigen Tagen concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt die Eigenschaften und den Stickstoff- und Schwefelgehalt des *Taurins* ergaben (1). Die von den Taurinkrystallen getrennte Flüssigkeit wurde bei 100° eingedampft, der Rückstand mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und zur Syrupdicke eingedampft. In diesem Syrup bildeten sich Kystalle von *Leucin* (Tyrosin und Glycocoll liefsen sich nicht nachweisen), zu dessen Isolirung der möglichst abgedampfte Syrup mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht wurde; aus dieser Lösung krystallisirte Leucin. — Cloëtta betrachtet es nach möglichst beschleunigten Untersuchungen frischer Lungen als unzweifelhaft, dafs Harnsäure, Inosit, Taurin und Leucin in dem Lungengewebe präexistiren und nicht etwa erst während der Untersuchung durch Zersetzung anderer Substanzen entstehen.

Lungengewebe.

(1) Cloëtta glaubt, dafs die von Verdeil (Jahresber. f. 1851, 596) aus dem Lungengewebe erhaltene und als eine eigenthümliche Säure beschriebene Substanz Taurin war.

Haare. Bibra (1) hat Untersuchungen über die Haare und die Hornsubstanz ausgeführt, welche sich an die von Scherer (2) und van Laer (3) anschliefsen. Auch ihm gelang es nicht, irgend einen bestimmten Farbstoff aus den Haaren oder andern hornartigen Gebilden zu ziehen, und er glaubt, dafs die Farbe aller dieser Gebilde und namentlich der so verschiedenartig gefärbt auftretenden Haare lediglich durch die Structur derselben bedingt sei. Werden Haare nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist längere Zeit mit Wasser von 90 bis 100° behandelt, das Filtrat bei gelinder Wärme bis zu Syrupconsistenz eingedampft und dann mit kaltem Weingeist behandelt, so bleibt eine klebrige, in Wasser lösliche und auch gegen Reagentien dem Leim sich ähnlich verhaltende Substanz zurück, in welcher Bibra das Bindemittel vermuthet, das die Zellen des Haargewebes zusammenhält. Die Haare und die Hornsubstanz fand Bibra (abgesehen von dem geringen Gehalt an phosphors. Salzen) frei von Phosphor. Den Schwefelgehalt (der Aschengehalt der Haare und die Menge der schwefels. Salze in der Asche ist nur gering, und der Schwefelgehalt der letzteren in den folgenden Zahlen mit einbegriffen) fand Bibra aus vielen Bestimmungen im Mittel zu etwa 4,5 pC. der getrockneten menschlichen Haare; in einzelnen Fällen, namentlich bei rothen Haaren, stieg der Schwefelgehalt bis zu 8 pC., ohne dafs sich indefs in dieser Beziehung ein constantes Resultat ergeben hätte. Fast der gleiche Schwefelgehalt, wie in frischen Haaren, fand sich in solchen, die aus alten Gräbern entnommen waren; Haare von Schädeln der altperuanischen Rasse, aus etwa 400 Jahre alten peruanischen Gräbern entnommen, ergaben 3,8 pC. Schwefel; Haare der alten, vor mindestens 1000 Jahren verschwundenen Titicaca-Rasse aus

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 261; Chem. Centr. 1856, 180; J. pharm. [3] XXIX, 474. — (2) Ann. Ch. Pharm. XL, 55; Berzelius' Jahresber. XXII, 571. — (3) Scheik. Onderzoek., 2. Stuk, 75; Berzelius' Jahresber. XXIII, 617.

Bolivien ergaben 4,4 pC. Schwefel. Auch ihre hygroscopische Eigenschaft hatten diese Haare nicht verloren; nach dem Trocknen bei 100° nahmen sie während 3 Tagen an der Luft um 9 bis 10 pC., frische Menschenhaare von verschiedenen Individuen um 6 bis 14 pC. an Gewicht zu. — Bibra untersuchte auch den Schwefelgehalt der Haare einer grofsen Zahl von Säugethieren, und fand ihn hier geringer als bei den Haaren des Menschen (den niedrigsten Schwefelgehalt ergab Schafwolle mit 0,9 pC., den höchsten die Haare des Hundes mit 4 pC.); bestimmte Unterschiede für die verschiedenen Klassen von Thieren liefsen sich indessen nicht nachweisen. In einer Haarconcretion, die zwischen den Muskeln des Oberschenkels eines Ochsen gefunden worden war, bestimmte Bibra den Schwefelgehalt zu 1 pC. — Den Fettgehalt menschlicher Haare, welchen mindestens längere Zeit kein Fett von aufsen zugeführt worden war, fand er wechselnd zwischen 3,4 und 5,8 pC., den Aschengehalt zwischen 0,3 und 1,8 pC. Bei Thierhaaren ergab sich der Fettgehalt (*F*) und der Aschengehalt (*A*) sehr ungleich; Haare von der Mähne eines Pferdes gaben 0,02 pC. *F* und 0,16 *A*, Schweifhaare 0,6 *F* und 1,2 *A*, Seitenhaare 0,6 *F* und 0,9 *A*; vom Schwein gaben die Rückenborsten 2,7 pC. *F* und 2,0 *A*, die Seitenborsten 0,4 *F* und 1,5 *A*; Hasenhaare gaben 3,4 pC. *F* und 1,8 *A*, Fuchshaare 4,5 *F* und 4,1 *A*, Schafwolle 4,4 *F* und 0,8 *A*. Die Bestandtheile der Aschen von Thierhaaren waren dieselben wie die von Menschenhaaren: von löslichen Bestandtheilen schwefels. Kalk und Magnesia nebst Spuren von phosphors. Alkali und etwas Chlor, von unlöslichen phosphors. Kalk und Magnesia nebst etwas Schwefelsäure, Kohlensäure, Eisen und Kieselerde. Haare.

Den Schwefelgehalt (nach Abzug des in der Asche in Form von schwefels. Salzen enthaltenen Schwefels) fand Bibra in dem getrockneten Horn des Ochsen = 3,0, der Antilope = 1,2, des Schafs = 1,7, der Gemse = 3,2, des Steinbocks = 3,3, des Nashorns = 3,2 pC.; in mensch- Hornsubstanz.

Hornsubstanz.

lichen Nägeln = 2,7, in den Klauen des Hasen = 2,9, des Rehes = 3,0, der Gemse = 1,5, des Schafs = 1,2, des Elenn = 0,9, des Ochsen = 1,5, des Kalbes = 1,6, des Hundes = 2,7, des Fuchses = 2,8, des Bären = 1,3 pC.; in dem Schildpatt = 2,0, dem Fischbein = 3,5, der abgeworfenen Haut der Ringelnatter = 0,9 und der abgeworfenen Haut der Kreuzotter = 0,8 pC. In dem Horn des Ochsen fand er 2,10 pC. Fett und 2,50 pC. Asche, in dem Horn des Büffel 0,22 pC. Fett und 2,98 pC. Asche, in den Klauen des Elenn 1,72 pC. Asche; in der von der Ringelnatter abgeworfenen Haut 7,0 pC. Fett und 2,3 pC. Asche. Vorherrschend in diesen Aschen waren schwefels. Kalk und Magnesia, neben Kieselerde und einer geringen Menge phosphors. Erden; von Chlor und Eisen waren nur Spuren vorhanden, und Kohlensäure, die in der Asche von Haaren stets gefunden wurde, war in der Asche der Hörner, der Klauen und der Schlangenhaut nicht vorhanden.

Fischschuppen.

Wie Wicke (1) mittheilt, fand Brummerstädt in Hechtschuppen auf 60,532 Knorpelsubstanz 39,468 Mineralbestandtheile, und in letzteren 34,074 phosphors. Kalk, 3,777 kohlens. Kalk, 1,060 kohlens. Magnesia und 0,557 phosphors. Magnesia.

Ichthyosismasse.

Schlofsberger (2) hat die bei dem s. g. Fischschuppenausschlag sich bildenden Borken untersucht. Dieselben verloren bei 120° 6 bis 8 pC. Wasser. Aether entzog der getrockneten Substanz 2,7 bis 11,1 pC., gröfstentheils Fett und Cholesterin. Der Aschengehalt der getrockneten Substanz betrug 1 bis 1,5 pC. Der in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche hornartige Theil der Masse betrug über 90 pC. derselben; er bestand fast ausschliefslich aus Schichten von Epidermisplättchen, die nach Behandlung mit kochender verdünnter Kalilauge aufquollen und als rundliche,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 375; Pharm. Centr. 1855, 768. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 513; Pharm. Centr. 1855, 290.

meist kernlose Zellen erschienen. Ausgezeichnet war dieser Horntheil durch den ungemeinen Widerstand, welchen er selbst den stärksten Lösungsmitteln entgegensetzte; er löste sich weder in starker Kalilauge noch in Mineralsäuren (1). Schlofsberger ist der Ansicht, dafs diese Unlöslichkeit den *ausgebildeten* Horngeweben allgemein zukomme; nur die jungen, frisch gebildeten, noch viel Flüssigkeit enthaltenden Horngewebe seien in Alkalien und Säuren löslich. Auch bei einstündigem Kochen des Horntheils der Ichthyosismasse mit Wasser unter 3 Atmosphären Druck erfolgte nur ein Aufquellen desselben, aber keine Lösung; Leim schien darin nicht enthalten zu sein. Die Analyse der mit Aether, Alkohol und schwach salzsäurehaltigem Wasser erschöpften Borken ergab 51,85 u. 51,53 pC. Kohlenstoff, 7,10 u. 6,89 Wasserstoff, 17,96 Stickstoff und 1,29 Schwefel; wir müssen bezüglich der Vergleichung dieser Resultate mit den für die Zusammensetzung anderer Horngewebe gefundenen Zahlen auf die Abhandlung selbst verweisen. Der weingeistige Auszug der Borken enthielt Cholesterin, flüssiges und festes Fett, Chlornatrium und Hippursäure, der ätherische Auszug Fette; Wasser zog aus den frischen Borken weder Albumin noch Caseïn aus, sondern nur s. g. Extractivstoffe und die gewöhnlichen löslichen Salze des Thierkörpers. Harnstoff, Kreatin oder Kreatinin, Milchsäure waren in den Borken nicht enthalten. Die Asche der Borken enthielt auf 40 bis 45 Th. in Wasser lösliche Stoffe 60 bis 55 Th. unlösliche; 100 Th. des löslichen Theils der Asche enthielten 90,9 Chloralkalimetalle (mit vorherrschendem Chlornatrium) und 9,1 schwefels. Kalk; 100 Th. des unlöslichen Theils der Asche enthielten Ichthyosis-masse.

(1) Die nicht extrahirten Borken färbten sich bei dem Verweilen in englischem Vitriolöl blaugrün; die mit Aether extrahirten zeigten diese Färbung nicht, welche Schlofsberger nach einer späteren Mittheilung (Ann. Ch. Pharm. XCVI, 81; J. pr. Chem. LXVII, 313) als von unreinem Cholesterin herrührend betrachtet.

29,6 Kieselerde, 9,2 phosphors. Eisenoxyd, 43,9 phosphors. Kalk und 17,3 phosphors. Magnesia.

Oeliges Secret der Zibethmaus.

Stieren (1) untersuchte die ölige Flüssigkeit, welche bei den Zibethmäusen in den nahe bei den Geschlechtstheilen liegenden Drüsen secernirt wird. Sie ist schwach gelblich, klar, stark nach Moschus riechend, von 0,927 spec. Gew. bei 15°; sie erstarrt bei etwa — 1° schmalzartig. Als Bestandtheile giebt Stieren an : 3,7 pC. flüchtiges Oel, 73,8 Oleïn, 22,5 Stearin, eine geringe Menge Chlornatrium und eine Spur gelben Farbstoffs.

Chrysomela aenea.

Liebig (2) hatte in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi* salicylige Säure nachgewiesen und die Bildung derselben von dem durch die Thiere aufgenommenen Salicin abgeleitet. In den Larven der *Chrysomela aenea*, welche auf Erlen lebt und keine salicinhaltige Nahrung hat, fand Enz (3) keine salicylige Säure. Die Käfer der letzteren Art enthalten nach Enz alle Bestandtheile der Erlenblätter, doch manche in verändertem Zustand; so glaubt er, dafs die eisenbläuende Gerbsäure der Blätter in den Thieren zu Zucker und Gallussäure zerlegt werde, welche letztere er indefs in den Contentis der Verdauungsorgane bei den Larven und bei den Käfern nicht fand; die Oberhaut der Larven und die Flügeldecken der Käfer sollen aber gerbs. oder galluss. Eisenoxyd mit Chitin innig verwebt enthalten, und hierauf die Färbung dieser Gewebe beruhen. Bezüglich der weiteren qualitativen und quantitativen Analyse der Käfer verweisen wir auf die Abhandlung.

Farbstoff in Melolontha vulgaris.

Reinsch (4) untersuchte den Farbstoff, welcher in dem braunen Saft enthalten ist, der nach dem Abreifsen des Brustschildes der Maikäfer ausfliefst. Er fand den Farbstoff unlöslich in Alkohol und in Aether, löslich in

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 22. — (2) Jahresber. f. 1850, 583 f. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 321; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 513. — (4) N. Jahrb. Pharm. III, 309.

Wasser und bei dem Verdunsten dieser Lösung in metallisch-glänzenden Blättchen zurückbleibend, stickstoffhaltig, nach seinen Reactionen von anderen braunen Farbstoffen verschieden.

Cantharidin.

Das *Cantharidin* krystallisirt nach Marignac (1) rhombisch, mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty$; es ist $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 123°28′, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 117°30′. Die Krystalle sind durch das Vorherrschen von $\infty \breve{P} \infty$ oder $\infty \bar{P} \infty$ tafelförmig, und in der Richtung dieser beiden Flächen ziemlich leicht spaltbar. Die untersuchten Krystalle waren von Robiquet dargestellt gewesen; sie waren farblos; bei dem Erhitzen schmolzen sie und verflüchtigten sie sich dann ohne Rückstand.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 90.



Gasanalyse. chemische Hülfsreaction Aufschlufs, oder man untersucht, wenn man die ganze Aufgabe absorptiometrisch lösen will, das Verhalten des Gasgemenges gegen eine chemisch verschiedene Absorptionsflüssigkeit, für welche die Coëfficienten im voraus bekannt sind; indem Gase, welche von der ersten Flüssigkeit in nahe gleicher Menge absorbirt werden, im Allgemeinen von einer zweiten Flüssigkeit in sehr verschiedener Menge aufgenommen werden. Es bildet daher die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten der Gase in Alkohol, Salzlösungen u. s. f. ein wichtiges Element der Gasanalyse.

Die Werthe der Unbekannten ergeben sich aus obigen Gleichungen auf folgende Weise :

$$\alpha + \beta = \frac{a_1 b_2 b_3 (a - a_1)(b_2 - b_3) - a_2 b_1 b_3 (a - a_2)(b_1 - b_3) + a_3 b_1 b_2 (a - a_3)(b_1 - b_2)}{b_1 b_2 b_3 \left\{ a_1 (b_2 - b_3) - a_2 (b_1 - b_3) + a_3 (b_1 - b_2) \right\}} = A$$

$$\alpha\beta = \frac{a_2 b_3 (a - a_2) - a_3 b_2 (a - a_3) - b_2 b_3 (a_2 - a_3) A}{b_2 b_3 (b_2 - b_3)} = B$$

und hieraus :

$$\alpha = \tfrac{1}{2} \left\{ A + \sqrt{A^2 - 4B} \right\}; \quad \beta = \tfrac{1}{2} \left\{ A - \sqrt{A^2 - 4B} \right\};$$

$$y = \frac{(a_2 - a + \alpha b_2)(a_2 + \beta b_2)}{b_2 (\alpha - \beta)}; \quad x = a - y.$$

Absorptiometrische Versuche mit Gemengen aus Kohlenoxyd und Kohlensäure gaben nach obigen Formeln eine sichere qualitative und mit der eudiometrischen Analyse gut übereinstimmende quantitative Bestimmung beider Gase.

Bunsen zeigt, wie die absorptiometrischen Resultate in den Stand setzen, den Kohlensäuregehalt der aus verschiedenen Tiefen hervordringenden Quellwasser, so wie den Einflufs, welchen ein Stickstoffgehalt derselben auf ihren Kohlensäurereichthum üben mufs, zu beurtheilen, und giebt hierauf bezügliche Tabellen. — Er berechnet ferner aus der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft (20,951 Sauerstoff, 79,007 Stickstoff, und 0,042 Kohlensäure) folgendes Verhältnifs der im meteorisch niederfallenden Wasser enthaltenen Gase :

Gasanalyse.

	0°	5°	10°	15°	20°
Stickstoff . . .	63,20	63,35	63,49	63,62	63,69
Sauerstoff . .	33,88	33,97	34,05	34,12	34,17
Kohlensäure . .	2,92	2,68	2,46	2,26	2,14

Der Kohlensäuregehalt sinkt in dem Temperaturintervall von 0° bis 20° von 3 auf 2 pC., was Bunsen Veranlassung giebt zu interessanten Schlüssen über die Rolle, welche das meteorische Wasser in den verschiedenen Klimaten in der Ernährung der Pflanzen spielt. Unter der Voraussetzung, dafs der Sauerstoff der Ackerkrume durch Verwesung des Humus in Kohlensäure übergeht, berechnet Bunsen aus obigen Daten den Gehalt der Bodenfeuchtigkeit an Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen.

Volumetrische Analyse.

Fr. Mohr (1) bespricht die volumetrischen Methoden, bei welchen *reducirende* Mittel — wie schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisen und Eisenvitriol, Kleesäure, Ferrocyankalium, Zink, Kupferoxydulsalze und arsenige Säure — oder *oxydirende* Mittel — wie Chlor, Jod in Jodkalium gelöst, übermangans. Kali und zweifach-chroms. Kali — in Anwendung kommen; er vergleicht den Werth der eben genannten Körper hinsichtlich ihrer Beständigkeit, Sicherheit der Anwendung und Intensität der Wirkung, und kommt zu dem Schlufs, dafs von den reducirend wirkenden Stoffen das Zinnchlorür in saurer Lösung der schwefligen Säure in jeder Hinsicht vorzuziehen, während das zweifach-chroms. Kali unter den oxydirenden Körpern voranzustellen sei. Er empfiehlt, statt einer Lösung dieses letzteren von beliebiger Concentration, $\frac{1}{30}$ Aeq. = 4,957 Grm. dieses Salzes zu 1 Liter zu lösen. 1 CC. dieser Flüssigkeit ist dann äquivalent einem zehntausendtel Atom eines jeden Körpers, welcher zur Reduction oder Oxydation 1 Aeq. Sauerstoff abgiebt oder aufnimmt. Den zu untersuchenden

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 51; Dingl. pol. J. CXXXV, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 225; Pharm. Centr. 1855, 179.

Volumetrische Analyse. Körper wiegt man entweder zu $\frac{1}{100}$ Aeq. (in Grammen ausgedrückt) ab, wo dann diese Menge im reinen Zustande genau 100 CC. Chromlösung erfordern und jeder CC. Chromlösung 1 pC. des reinen Körpers entsprechen würde, oder man wiegt den Körper in beliebigen Mengen ab und multiplicirt die auf ihn verbrauchten CC. Chromlösung mit $\frac{1}{10000}$ seines Atomgewichtes, wo man dann das Gewicht des Körpers in Grammen ausgedrückt erhält. Die noch aufserdem nöthige Lösung von Zinnchlorür hat entweder eine beliebige, oder dieselbe Stärke, wie die Chromlösung; die Zinnchlorürlösung schliefst Mohr durch eine Atmosphäre von Kohlensäure oder von Wasserstoff ab. — Da eine Auflösung von arseniger Säure in kohlens. Natron Jodstärke augenblicklich entfärbt, unter Bildung von Arsensäure, während kohlens. Natron ohne Wirkung auf die Jodstärke ist, so empfiehlt Mohr, nach dem Vorgang von Penot (1), die *stark alkalische* Lösung von arseniger Säure (2) als Mafs für freies Chlor, Jod u. s. w. Die Lösung mufs aus dem Grunde einen Ueberschufs von Alkali enthalten, weil die gebildete Jodwasserstoffsäure Alkali bindet und freie arsenige Säure durch Jod nicht höher oxydirt wird, also auch Jodstärke nicht entfärbt. Die dabei in Anwendung kommenden Flüssigkeiten sind: 1) $\frac{1}{10}$ normal arsenigs. Natron (4,95 arseniger Säure, 20 bis 25 Grm. krystallisirtes kohlens. Natron zum Liter verdünnt); 2) $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung (12,7 Grm. trockenes reines Jod in Jodkalium gelöst zum Liter verdünnt) und einige Streifen Jodkalium-Stärkepapier. Den zu messenden Körper wiegt oder misst man ab, bringt ihn in ein Becherglas und läfst arsenigs. Natron aus der Quetschhahnbürette hinzulaufen, bis ein Strich mit der Flüssigkeit auf dem Papier keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Diesen Punct braucht man nicht scharf zu treffen, weshalb auch wenige Betupfungen hinreichen. Sobald diefs eingetreten ist, läfst man die

(1) Jahresber. f. 1853, 644. — (2) Vgl. S. 882 dieses Berichts.

arsenige Säure noch bis zu dem nächsten ganzen CC. hinzulaufen, setzt dann gekochten Kleister hinzu, und nun aus einer Quetschhahnbürette oder Handpipette die Jodlösung, bis die blaue Farbe erscheint. Man zieht die CC. Jodlösung von denen der arsenigen Säure ab und berechnet die nun übrig bleibenden CC. auf den in Frage stehenden Körper, indem man sie mit $\frac{1}{10000}$ Aeq. dieses Körpers multiplicirt. Es wurden z. B. zu 25 CC. Chlorwasser (das man aus einer Pipette in eine Lösung von kohlens. Natron laufen liefs) 17 CC. arsenigs. Natron zugefügt, bis das Stärkepapier nicht mehr gefärbt wurde. Von Jodlösung wurden 1,1 CC. verbraucht. Die übrigbleibenden 15,9 CC. arsenigs. Natron entsprechen (da 1 CC. = 0,00354 Grm. Chlor) 0,056286 Grm. Chlor, welche in 25 CC. (in 100 also 0,225 Grm.) enthalten sind. Zur Prüfung von käuflichem Jod zerreibt man ein bestimmtes Gewicht desselben mit ein wenig von der Lösung des arsenigs. Natrons, läfst letztere sodann zufliefsen bis zum Verschwinden der gelben Farbe und titrirt mit Jodlösung nach dem Zusatz von Stärkekleister. Volumetrische Analyse.

Die von Streng (1) angegebene Methode der Braunsteinprüfung ist, wie Mohr bemerkt und Streng (2) auch zugiebt, aus dem Grunde unbrauchbar, weil das im Braunstein stets vorhandene Eisenoxyd ebenfalls oxydirend auf das Zinnchlorür wirkt. Eine Auflösung von Eisenchlorür entfärbt Jodstärke nicht; mit Jodkaliumkleister und Eisenchlorid entsteht sogleich die blaue Jodstärkereaction und diese wird durch keinen Ueberschufs von Eisenoxydulsalz weggenommen, wohl aber durch Zinnchlorür.

A. Bopp (3) hebt den Einflufs hervor, welchen die Verdünnung der Flüssigkeit bei den von Streng (4) empfohlenen volumetrischen Bestimmungen habe. Je ver-

(1) Jahresber. f. 1854, 720. — (2) In der S. 763 angef. Abhandl. — (3) Pharm. Contr. 1855, 463. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 716.

Volumetrische Analyse. dünnter die Lösung des Zinnchlorürs angewendet werde, desto weniger sei von der Lösung des sauren chroms. Kalis zum Eintreten der Jodreaction erforderlich. Auch findet Bopp, dafs bei der Kupferbestimmung nach Streng (1) der Stärkezucker einen reducirenden Einflufs auf das chroms. Kali ausübe, so dafs der Kupfergehalt bis zu 10 pC. höher ausfallen könne.

F. Kefsler (2) zeigt dagegen in einer Reihe umsichtig ausgeführter Versuche, dafs die Fehlerquelle bei dem Streng'schen Verfahren nicht abhängig ist von einer gröfseren oder geringeren Menge von Wasser, also der Concentration der Lösungen, sondern von dem vom Wasser absorbirten Sauerstoff, der von geringerem, kaum bemerklichem Einflufs ist bei Eisenoxydullösungen, während Zinnoxydul sich so schnell mit dem in Wasser gelösten Sauerstoff vereinigt, dafs bei Anwendung gröfserer Mengen lufthaltigen Wassers die Genauigkeit der Resultate erheblich beeinträchtigt wird.

Auch W. Casselmann (3) hat in Beziehung auf die Anwendbarkeit der Streng'schen Methode eine Reihe von Versuchen angestellt. Er findet, dafs nur in concentrirteren Lösungen (bei 0,6 Gewichtsprocenten schwefliger Säure in der Gesammtflüssigkeit) die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Chromsäure der Formel $3 SO_2 + 2 CrO_3 = 3 SO_3 + Cr_2O_3$ entspreche, dafs aber mit zunehmender Verdünnung (von 0,25 Gewichtsprocenten an schwefliger Säure in der gesammten Flüssigkeit abwärts) die zur Titrirung einer und derselben Menge schwefliger Säure erforderliche Menge an zweifach-chroms. Kali abnehme, ferner, wie aus Titrirungen mit Jodlösung hervorgeht, dafs der vom Wasser, und selbst von gröfseren Mengen desselben, absorbirte Sauerstoff ohne Einflufs auf die schweflige Säure

(1) Jahresber. f. 1854, 719. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 186. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 179.

hierbei ist. Er nimmt an, dafs bei einem gewissen Grade der Verdünnung schweflige Säure und Chromsäure neben einander existiren können, ohne auf einander zu wirken. Die gleiche Beobachtung machte Casselmann in Betreff des Verhaltens der Chromsäure zur Jodwasserstoffsäure, was bei der von Streng in Vorschlag gebrachten Methode ebenfalls zu berücksichtigen ist. Bei hinreichender Verdünnung können Jodwasserstoff und Chromsäure ohne gegenseitige Einwirkung neben einander bestehen. Hinsichtlich der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Chromsäure schliefst Casselmann aus seinen Versuchen, dafs, wenn man Chromsäure zur volumetrischen Bestimmung einer Zinnchlorürlösung von solcher Concentration anwende, dafs nach dem Zusatz sämmtlicher Reagentien der Zinngehalt der gesammten Flüssigkeitsmenge etwa 1 pC. betrüge, man richtige Resultate erhalte. Je mehr jedoch die Flüssigkeit verdünnt werde, desto mehr nehme die zur scheinbaren Oxydation des Zinnoxyduls erforderliche Menge Chromsäure ab, und es scheine auch hier keine Grenze zu geben, an welcher diese Abnahme aufhört. — Die vorstehend erwähnten Versuche von Kefsler enthalten den Schlüssel hierzu. Volumetrische Analyse.

A. Streng (1) benutzt nun die schon von Duflos zur Bestimmung des *Eisens* vorgeschlagene Umsetzung des Eisenchlorids mit Jodkalium : $Fe_2Cl_3 + 3 KJ = 2 FeJ + 3 KCl + J$ in folgender Weise zur volumetrischen Ermittelung dieses Metalls. Die das Eisen enthaltende Substanz wird in Salzsäure gelöst und für den Fall, dafs sie Oxydul enthält, mit einigen Körnchen chlors. Kali's so lange gekocht, bis der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist. Darauf verdünnt man die Flüssigkeit mit kaltem Wasser, fügt eine Lösung von Jodkalium im Ueberschufs

(1) Pogg. Ann. XCIV, 493; Dingl. pol. J. CXXXVI, 353; Chem. Gaz. 1855, 191. 214; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 184; Pharm. Centr. 1855, 407.

Volumetrische Analyse. hinzu, und setzt aus einer Bürette eine verdünnte Lösung von Zinnchlorür zu, deren Gehalt man vorher mittelst einer titrirten Lösung von saurem chroms. Kali ermittelt hatte. Die durch freies Jod braun gefärbte Eisenlösung wird während des Zusatzes von Zinnchlorür immer heller gefärbt. Ist nur noch wenig freies Jod vorhanden, so fügt man klare Stärkelösung und dann vorsichtiger das Zinnchlorür zu, indem man nach jedem hineinfallenden Tropfen gut umrührt, bis die Entfärbung stattgefunden hat. Streng erwähnt, diese Bestimmungsweise sei nur dann vortrefflich, wenn eine hinlängliche Menge von Jodkalium vorhanden sei, während bei Gegenwart einer nur kleinen Menge dieses Salzes das Auftreten der Jodstärke nicht das Reactionsende anzeige. Den Procentgehalt an metallischem Eisen erfährt man aus der Formel:

$$x = \frac{100 \cdot 6\,Fe \cdot c}{A \cdot KO, 2\,CrO_3} \cdot \frac{CG}{g},$$

worin c den Gehalt der Chromlösung in 1 CC., G die Anzahl der bis zur Entfärbung zugesetzten CC. Zinnlösung, g die Anzahl der zur Probe auf ihren Zinngehalt angewandten CC. Zinnlösung, C die Anzahl der zur Oxydation von g Zinnlösung dienenden CC. Chromlösung und A die angewendete Substanz bedeutet.

Da Antimonsäure durch einen Ueberschufs von Zinnchlorür bei 40° vollständig zu Antimonoxyd reducirt wird ($SbO_5 + 2\,SnO = SbO_3 + 2\,SnO_2$), so gründet Streng hierauf eine volumetrische Bestimmungsweise des *Antimons*. Man löst die antimonhaltige Substanz in Salzsäure, wenn erforderlich unter Zusatz von Weinsäure, erwärmt mit chlors. Kali bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und versetzt nun die etwas über 40° warme Flüssigkeit mit einer bekannten Menge titrirter Zinnlösung. Nach 5 Minuten fügt man 3 Tropfen Jodkalium und Stärkekleister zu und ermittelt nun den Ueberschufs des Zinnchlorürs mittelst der Chromlösung.

Streng prüfte diese Methode mit Brechweinstein auf ihre Genauigkeit; es ist aber einleuchtend, dafs ein Eisengehalt der Substanz dieselbe unbrauchbar macht, man müfste denn das Antimon vom Eisen mittelst Schwefelammonium trennen. — Arsensäure wird nach Streng's Versuchen durch Zinnchlorür bei 40 bis 50° nicht reducirt, weshalb sich Antimon neben Arsen nach obigem Verfahren bestimmen läfst. Volumetrische Analyse.

F. Kefsler (1) hat ebenfalls eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Arsens und Antimons beschrieben, welche sich — wie die schon länger bekannte Chlorkalk- und Braunsteinprobe (2) — auf die Anwendung titrirter Lösungen von Chromsäure und Eisenoxydul gründet. Arsenige Säure und Antimonoxyd haben die gemeinschaftliche Eigenschaft, in *sauren* Lösungen von Chromsäure zu Arsensäure und Antimonsäure oxydirt zu werden. Vermischt man aber eine Auflösung, welche Chromsäure und Arsensäure oder Antimonsäure enthielt, mit einem Eisenoxydulsalz, so wirkt letzteres nur reducirend auf die Chromsäure, nicht aber auf Arsen- oder Antimonsäure.

Zur Bestimmung des *Arsens* versetzt man seine Lösung, welche es in der Form von arseniger Säure enthält, mit einer titrirten Lösung von saurem chroms. Kali bis zur vorwiegenden und bleibenden gelbgrünen Färbung; sodann fügt man eine titrirte Lösung von Eisenoxydulsalz zu, bis ein herausgenommener Tropfen mit verdünntem Ferridcyankalium eine blaue Fällung giebt. Endlich fügt man wieder sehr allmälig Chromsäurelösung zu, bis die durch Ferridcyankalium erzeugte blaue Fällung gerade verschwindend wird, wobei die Lösungen natürlich so verdünnt sein müssen, dafs die grüne Farbe des Chromoxyds die Wahrnehmbarkeit der blauen Fällung nicht beeinträchtigt. Durch Abzug der der verbrauchten Eisenoxydul-

(1) Pogg. Ann. XCV, 204; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 499; J. pr. Chem. LXVI, 132. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 684.

Volumetrische Analyse. lösung äquivalenten Meng. Chromsäurelösung von der ganzen verbrauchten Menge der letzteren erfährt man die Menge Chromsäure, welche zur Oxydation der arsenigen Säure gedient hatte. — Die titrirte Chromsäurelösung enthält in einem Liter 6,19 Grm. saures chroms. Kali und 10 Grm. Schwefelsäurehydrat; 1 CC. derselben entspricht dann 1 Milligrm. Sauerstoff. Die Eisenoxydullösung hat die Stärke, dafs sie sich Volum für Volum mit der Chromsäurelösung umsetzt; um sie gegen den Einflufs des Sauerstoffs der Luft zu schützen, bringt Kefsler die Vorrathsflasche der Lösung mit der Bürette durch 2 Röhren in Verbindung, von denen eine durch einen Hahn verschliefsbare die Flüssigkeit zuführt, während die andere in den Luftraum der Flasche mündet. Letzterer communicirt mit der äufseren Luft durch ein U-Rohr, welches mit Salzsäure befeuchtete Kupferdrehspähne enthält. Eisenchlorürlösungen halten sich so Monate lang in unveränderter Stärke. Arsensaure Salze behandelt Kefsler zur Ueberführung in arsenige Säure mit schwefliger Säure, Schwefelarsen dagegen mit einer salzs. Lösung von Quecksilberchlorid (auf 1 Th. arsenige Säure etwa 20 Th. des Chlorids), bis der Niederschlag eine rein weifse Farbe angenommen hat. Dreifach- wie Fünffach-Schwefelarsen zersetzt sich mit Quecksilberchlorid nach der Gleichung : $2\,AsS_{3+x} + 9\,HgCl + 6\,HO = 2\,AsO_3 + 3\,(2\,HgS, HgCl) + 6\,HCl + xS_2$. Bei der Titrirung ist die in der Flüssigkeit suspendirte Quecksilberverbindung ohne Einflufs auf das Resultat.

Die Bestimmung des *Antimons* geschieht in derselben Weise wie die des Arsens; man kann aber hierzu nur salzsaure, von organischen Substanzen freie Auflösungen des Antimonoxyds anwenden. Die Lösung mufs so viel freie Säure enthalten, dafs die Chromsäurelösung kein Antimonoxyd ausfällt. Nach der Oxydation mit Chromsäure verdünnt man mit viel Wasser, zur Ausfällung des gröfsten Theils der Antimonsäure, und titrirt dann weiter mit Eisenoxydul- und Chromsäurelösung. Schwefelantimon löst

man in heifser Salzsäure und entfernt den Rest des Schwefelwasserstoffs durch einige Tropfen Quecksilberchlorid. Volumetrische Analyse.

Zur volumetrischen Bestimmung des *Eisens* verwendet Kefsler als Reductionsmittel (statt der bisher gebräuchlichen schwefligen Säure oder des Zinks) Zinnchlorür. Vermischt man eine saure Auflösung von Eisenchlorid mit Zinnchlorür, so wird erstere in der Wärme rasch farblos. Fügt man jetzt einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zu, so entsteht (aus dem überschüssigen Zinnchlorür) Zinnchlorid und Quecksilberchlorür, während das Eisenoxydulsalz unverändert bleibt, welches dann mit Chromsäurelösung volumetrisch ermittelt wird. Die bei Auflösung von metallischem Eisen sich ausscheidende Kohle wird durch Chromsäure ebenfalls oxydirt und bedingt demnach einen Fehler.

H. Vohl (1) wiederholt den von Himly (2) schon vor 14 Jahren gemachten Vorschlag, das unterschwefligs. Natron als allgemeineres Scheidungsmittel für Metalle zu benutzen. Von dem von Vohl beschriebenen Verhalten des unterschwefligs. Natrons gegen schwere Metalloxyde (3) ist das Meiste seit lange bekannt, und die von ihm angegebene Trennungsmethode des Arsens oder des Antimons vom Zinn, welche darauf beruht, dafs die beiden ersteren Metalle bei Gegenwart von freier Salzsäure in der Siedehitze durch unterschwefligs. Natron gefällt, das Zinn aber nicht gefällt werde, bedarf einer genaueren Prüfung, als sie, wie es scheint, von Vohl angestellt worden ist. Da eine Auflösung von unterschwefligs. Natron mit Zink und Salzsäure bekanntlich Schwefelwasserstoff entwickelt, so empfiehlt Vohl dieselbe als Schwefelwasserstoffquelle. Unterschwefligs. Natron als Scheidungsmittel.

E. Reichardt (4) hat einen Aufsatz über die Berechnungen bei der indirecten chemischen Analyse geschrieben. Indirecte Analyse.

(1) In der S. 804 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLIII, 150. — (3) Vgl. S. 804 ff. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 257.

Complementär-Colorimeter.

Alex. Müller (1) hat eine weitere Mittheilung gemacht über das von ihm construirte und »Complementär-colorimeter« genannte Instrument, dessen nächster Zweck die quantitative Analyse chemischer Verbindungen durch Farbenmessung der betreffenden Lösungen ist. Wie schon in einem früheren Bericht (f. 1853, 703) müssen wir auf die keinen Auszug gestattende Abhandlung verweisen, und erinnern nur noch an die S. 270 erwähnte Folgerung Gladstone's bezüglich der Versuche, quantitative Bestimmungen auf die Färbung von Flüssigkeiten zu basiren.

Sauerstoff.

E. H. v. Baumhauer (2) hat die von ihm erdachte und früher schon (Jahresber. f. 1854, 740) vorläufig erwähnte Methode zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien organischen Verbindungen mit einigen Modificationen auch auf die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen ausgedehnt. — Die an beiden Enden offene Verbrennungsröhre wird in folgender Weise gefüllt: ½ Decimeter Kupferoxyd; ½ Decimeter Kupferoxyd mit einer gewogenen Menge reinen chlors. Kali's (von welchem man vorher genau die Sauerstoffmenge ermittelt hat, welche es liefert) gemischt; ½ Decimeter Kupferoxyd mit der zu analysirenden Substanz; 1 Decimeter Kupferoxyd und ein Asbestpfropf; 1 Decimeter erbsengrofse Porcellanstücke und ein Asbestpfropf; 3 bis 4 Decimeter Kupferdrehspähne. Die Oeffnung der Röhre, wo das metallische Kupfer liegt, communicirt mit der Chlorcalciumröhre und einem von Baumhauer construirten Kaliapparat, welcher für diese Analysen den Vortheil hat, dafs er die Gassäulen nicht trennt, keinen Druck ausübt und keine Feuchtigkeit an den trockenen Gasstrom abgiebt (3). Das eine Ende steht

(1) J. pr. Chem. LXVI, 193; auch in einer ausführlicheren kleinen Schrift: Das Complementär-Colorimeter, Chemnitz 1854. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLV, 327; Instit. 1855, 219. — (3) Nach einer Zeich-

mit einem Gasometer, welches Stickstoff, das andere mit einem Gasometer, welches Wasserstoff enthält, in Verbindung. (Beide Gase müssen durch Röhren treten, welche sie reinigen, ebenso durch Röhren mit metallischem Kupfer, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen.) Sodann leitet man Wasserstoffgas durch den Apparat und erhitzt das (vom Kupferoxyd durch Asbest und Porcellan getrennte) metallische Kupfer, um jede Spur von Oxyd zu entfernen. Der Wasserstoff wird sodann durch Stickstoff verdrängt, während die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach in einem Sandbad mäfsig erhitzt wird, um jede Spur Feuchtigkeit zu entfernen. Man wägt sodann die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat, schaltet sie von neuem wieder ein und beginnt mit der Verbrennung, indem man zuerst das metallische Kupfer, die Porcellanstücke, das Kupferoxyd und endlich das die Substanz enthaltende Kupferoxyd gleichzeitig mit dem chlors. Kali erhitzt. Nach der Verbrennung und der vollkommenen Zersetzung des chlors. Kali's öffnet man den bis dahin verschlossen gewesenen Hahn und leitet Stickstoff durch den Apparat, bis zum Erkalten desselben. Während das Stickgas hindurchströmt, nimmt man den Chlorcalcium- und Kaliapparat ab, wägt sie und schaltet eine neue gewogene Chlorcalciumröhre ein. Man leitet nun einen Wasserstoffstrom durch den Apparat, indem man von Neuem das metallische Ku- Sauerstoff.

nung in den Ann. ch. phys. [3] XLV, 331 besteht der Apparat aus zwei mit einander durch eine weite Oeffnung verbundenen und (um das Stehen zu ermöglichen) unten etwas eingedrückten Kugeln. An jede der Kugeln ist nach oben eine Röhre angeblasen; die eine Röhre (durch welche die Gase eintreten) verlängert sich bei geradem Stand des Apparats bis nahe an die Oberfläche der die Kugeln halb erfüllenden Kalilauge; bei geneigtem Stand des Apparats (wo diese Kugel tiefer steht) taucht diese Röhre unter das Niveau der Lauge. Die Röhre an der andern Kugel (durch welche die Gase austreten) ist ganz, die andere nur halb mit Kalistücken gefüllt.

Sauerstoff. pfer erhitzt, welches allen den Sauerstoff des chlors. Kali's absorbirt hat, der nicht zur Kohlensäure- und Wasserbildung diente. Das gebildete Kupferoxyd wird durch den Wasserstoff reducirt und das hierdurch entstehende Wasser von dem Chlorcalciumrohr aufgenommen und gewogen. Der in der Substanz enthaltene Stickstoff tritt natürlich in Gasform aus dem Apparat. Will man hierbei auch den Stickstoffgehalt der Substanz ermitteln, so hat man nur die beiden Extremitäten des Apparats mit graduirten Glocken zu versehen, deren eine, zwischen dem Hahn und der Verbrennungsröhre befindliche, nach der ersten Wägung der Chlorcalciumröhre und des Kaliapparates mit Stickgas gefüllt wird, während die andere fast ganz in Quecksilber taucht. Nach vollkommenem Erkalten mifst man die Gase; der nach der Verbrennung gefundene Ueberschufs ist der Stickstoff der Substanz. Die Apparate werden dann von Neuem gewogen und wie vorhin angegeben das Kupferoxyd reducirt.

Wasser. Zur Bestimmung des Wassers in leicht Sauerstoff aufnehmenden, aber weder Ammoniak noch organische Substanzen enthaltenden Verbindungen empfiehlt H. Vohl (1), dieselben mit einem bekannten Gewicht durch Schmelzen entwässerten sauren chroms. Kali's und mit Wasser zu mischen und im Luftbade bei 200° oder darüber zu trocknen, wo dann der Gewichtsverlust nur die Wassermenge angebe. Bei manchen Verbindungen, wie z. B. Eisenoxydulsalzen, sei neutrales chroms. Kali anzuwenden.

Prüfung des Wassers. Die Leser des Jahresberichts kennen die Methode von Clark (2) zur Prüfung des Wassers auf seine Härte, d. h. auf seinen Gehalt an Salzen der alkalischen Erden, mittelst einer titrirten weingeistigen Seifenlösung. Eine Reihe von Versuchen, die unter Fehling's Leitung angestellt wur-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 216; J. pr. Chem. LXVI, 180; Pharm. Centr. 1855, 410. — (2) Jahresber. f. 1850, 608; auch ausführlich in Bolley's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 1853, S. 36.

den (1), haben die Brauchbarkeit dieses Verfahrens festgestellt. Es wird in England allgemein angewendet; in diesem Jahresbericht (2) wurde z. B. angeführt, dafs Graham, Miller und Hofmann nach diesem Verfahren die Härte verschiedener Londoner Wasser ermittelt haben. Unter dem Titel »über Hydrotimetrie« (Wasserpreismessung), »oder neue Methode zur Analyse von Quell- und Flufswassern« haben zwei französische Chemiker, Boutron und F. Boudet, der Pariser Academie der Wissenschaften eine Abhandlung eingereicht (3) (als Berichterstatter sind Thénard, Dumas und Pelouze genannt), worin das Clark'sche Verfahren als ein neues, von ihnen ermitteltes beschrieben wird. Nur die in den Arbeiten von Descroizilles und Gay-Lussac liegende fruchtbare Idee hat die genannten Chemiker (nach ihrer Angabe) zur Auffindung ihrer neuen Methode (oder vielmehr des neuen Namens dafür) inspirirt. Die Pariser Academie der Wissenschaften (4) hat Boutron und Boudet für diese Leistung einen Preis (von 2000 Franken) zugesprochen, unter ausdrücklicher Hervorhebung, dafs sie damit nicht dieser Chemiker hydrotimetrische Ansichten im Allgemeinen, sondern nur das (Clark'sche) Verfahren, die Kalk- und Magnesiasalze im Wasser zu bestimmen, anerkennen wolle. Dafs die Methode lange bekannt und sehr verbreitet ist, findet sich eben so wenig als Clark's Name erwähnt. Prüfung des Wassers.

W. Mayer (5) giebt für die Zweckmäfsigkeit der Kohlenstoff.

(1) Jahresber. f. 1852, 741. — (2) Jahresber. f. 1851, 651. — (3) Compt. rend. XL, 679; Instit. 1855, 114; Cosmos VI, 465; Pharm. Centr. 1855, 343. Einen ausführlichen Auszug der vollständigen Beschreibung (Nouvelle [!] méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux douces et de rivières, par MM. Boutron et Boudet; Paris 1856) gab Bussy im J. pharm. [3] XXX, 18; auch hier ist mit keinem Worte erwähnt, dafs die nouvelle méthode längst bekannt und angewendet und in einzelnen Ländern wahrhaft populär ist. — (4) Compt. rend. XLII, 142; Instit. 1856, 41. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 204; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 382.

Kohlenstoff. schon früher von Liebig empfohlenen und von Richardson bei der Analyse von Steinkohlen, von Soubeiran bei der Analyse von Zuckerverbindungen angewendeten Methode der Verbrennung organischer Verbindungen mit chroms. Bleioxyd, welchem etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichts saures chroms. Kali beigemengt ist, einige Zahlenbelege. Die Verbrennung ist eben so vollständig, wie die im Sauerstoffgasstrom, während die Apparate und die Ausführung den Vorzug der gröſseren Einfachheit haben. Der einzige Nachtheil ist der, daſs man eine Verbrennungsröhre nur einmal brauchen kann. Besonders vortheilhaft ist ein solches Gemenge von chroms. Bleioxyd und chroms. Kali bei der Analyse von Verbindungen der Alkalien oder der alkalischen Erden mit stickstofffreien oder stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Man verfährt bei der Ausführung der Analyse ganz so wie mit chroms. Bleioxyd allein. Bei stickstoffhaltigen Substanzen, welche viel Stickoxydgas liefern, muſs man eine 7 bis 8″ lange Schichte von metallischem Kupfer vorlegen. — Man füllt, nachdem die Mischung in die Verbrennungsröhre gebracht ist, den vorderen Theil derselben zweckmäſsig mit stark geglühtem körnigem Kupferoxyd, das den sich entwickelnden Gasen eine gröſsere Oberfläche als das chroms. Bleioxyd bietet. Gegen Ende der Verbrennung giebt man starkes Feuer, wo die Mischung vollkommen schmilzt. Die Verbrennungsröhre ist mit Messingblech zu umwickeln.

Bei der Kohlenstoffbestimmung der Verbindungen organischer Säuren mit solchen Basen, welche, wie Kalk, einen Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure in der Verbrennungsröhre zurückhalten, bringt Piria (1) die Verbindung in einem Platinschälchen in die Röhre und bestimmt dann nach beendigter Verbrennung die in dem Rückstand noch enthaltene Kohlensäure in der Art, daſs er denselben durch Glühen mit Schwefelsäure in ein neutrales schwefels. Salz

(1) Cimento I, 18.

verwandelt, wo sich nun, wenn das Gewicht des Rückstandes bekannt ist, mit Leichtigkeit die darin vorhanden gewesene Kohlensäure und folglich der Kohlenstoff berechnet. Kohlenstoff.

C. Brunner (1) benutzt die von R. E. und W. B. Rogers (2) gemachte Beobachtung, dafs Graphit und Diamant durch Behandlung mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt werden, zu einer Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs. Er überzeugte sich durch vorläufige Versuche, dafs der Kohlenstoff organischer Substanzen bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an chroms. Kali vollständig in Kohlensäure verwandelt wird; die Menge des zuzufügenden Wassers ist abhängig von der Löslichkeit der zu analysirenden Substanz, so wie von ihrer leichteren oder schwierigeren Zersetzbarkeit. Unlösliche und besonders sehr kohlenstoffreiche Substanzen (Steinkohle, Holzkohle u. s. w.) erfordern concentrirte Säure, während leicht lösliche und leicht zersetzbare Körper, wie Zucker, Gummi, organische Säuren, gröfsere Verdünnung erfordern, indem sonst die Wirkung zu heftig ist. — Das Verfahren, welches Brunner empfiehlt, ist folgendes: Die Mischung wird in eine kleine tubulirte, 60 bis 80 CC. fassende Retorte gebracht, die so aufgestellt ist, dafs der Hals etwas aufwärts gerichtet steht, damit die durch Abkühlung condensirte Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückfliefst, die Concentration der Flüssigkeit daher nicht merklich verändert wird. In den Tubulus der Retorte ist eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingesetzt, deren innerer Schenkel in die Flüssigkeit taucht; das äufsere Ende ist in eine feine, während des Versuchs geschlossene Spitze ausgezogen. An die Mündung des Retortenhalses wird mittelst einer Caoutchoucröhre eine etwa 3 Fufs lange Glasröhre

(1) Pogg. Ann. XCV, 379; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 625; J. pr. Chem. LXVII, 11. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 338; vgl. auch Bolley in Ann. Ch. Pharm. LVI, 121 f.

Kohlenstoff. angepafst, die in ihrer Mitte unter einem stumpfen Winkel so gebogen ist, dafs, während die eine der Retorte zugekehrte Hälfte die Richtung des Retortenhalses hat und gleichsam die Verlängerung desselben bildet, die andere horizontal liegt. Diese letztere enthält Bimssteinstückchen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Ihr Ende ist durch Caoutchouc oder mittelst eines Korks mit dem zur Absorption der Kohlensäure bestimmten Gefäfs verbunden. Dieses besteht in einer weiteren (14 Centim. langen und 2 Centim. weiten) und in einer engeren (in der Hälfte ihrer Länge zu einer Kugel aufgeblasenen) Glasröhre, die zusammengelöthet sind. Der weitere Theil enthält Aetzkalk, mit Kalilauge abgelöscht, so dafs er ein lockeres, nur leicht zusammengeballtes Pulver bildet; der engere Theil enthält, durch Baumwolle getrennt, mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein. Eine solche Röhre absorbirt 1 bis 1,5 Grm. Kohlensäure vollkommen. Sie steht mit einem Kalkwasser enthaltenden Fläschchen und einem Aspirator in der Art in Verbindung, dafs man während der Operation die Gasentwickelung reguliren und auch nach derselben Luft durch den Apparat saugen kann. Man bringt nun die Substanz mit der erforderlichen Menge des chroms. Kali's in die Retorte, fügt die erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Wasser zu und verschliefst den Tubulus. Bei manchen Substanzen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung ein, andernfalls erwärmt man gelinde und leitet die Gasentwickelung so, dafs alle 2 bis 1 Secunde eine Gasblase durch das Kalkwasser geht. Zuletzt erhitzt man die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten lang zum vollen Sieden. Nach Beendigung des Kochens wird sogleich die Spitze der in den Tubulus der Retorte eingesetzten Glasröhre abgebrochen und mittelst des Aspirators so langsam Luft (etwa 300 bis 400 CC.) durch den Apparat gesaugt, dafs alle Secunden eine Blase durch das Kalkwasser geht. Die vorher tarirte Absorptionsröhre wird nun gewogen und sodann dieselbe — da es eintreten kann, dafs die Oxy-

dation der Substanz noch nicht vollendet ist — nochmals unter Wiederholung der ganzen Operation vorgelegt. Von Brunner in dieser Weise mit Holzkohle, Steinkohle, Lampenrufs angestellte Kohlenstoffbestimmungen gaben unter sich sehr gut übereinstimmende Resultate. Es wurden auf 0,200 bis 0,300 Grm. dieser Substanzen 5 Grm. saures chroms. Kali, 15 bis 24 CC. Schwefelsäure und 5 bis 6 CC. Wasser angewendet. Zur Bestimmung des Kohlegehalts im Gufseisen behandelt man 2 Grm. desselben mit 12 Grm. saurem chroms. Kali, 9 CC. Schwefelsäure und 60 CC. Wasser, wie oben angegeben, verdünnt sodann den Retorteninhalt in einem Becherglas mit dem 8- bis 10fachen Vol. Wasser und decantirt nach 10 bis 12 Stunden die klare Lösung von dem Graphitrückstand. Dieser wird nun mit möglichst wenig Wasser in die Retorte zurückgespült, etwa 5 Grm. chroms. Kali, 15 CC. Schwefelsäure und 2 CC. Wasser zugefügt und wie anfangs so lange behandelt, als die Absorptionsröhre noch Gewichtszunahme zeigt. — Auch die Kohlenstoffbestimmung mit einigen organischen Verbindungen von bekannter Zusammensetzung (Holz, Stärke, Zucker, Salicin) gab unter sich wie mit der Formel stimmende Resultate. Die angewendeten Mengenverhältnisse waren auf 0,300 bis 0,500 Grm. der ersteren Substanzen 5 bis 7 Grm. chroms. Kali, 5 bis 10 CC. Schwefelsäure und 10 bis 15 CC. Wasser; bei Salicin wurden auf 0,5 Grm. Substanz 12 Grm. chroms. Kali, 8 CC. Schwefelsäure und 20 CC. Wasser angewendet. Auch mit Harzen gelingt die vollkommene Oxydation des Kohlenstoffs nach diesem Verfahren.

Kohlenstoff.

Bei der Analyse von Schiefspulver verfährt Brunner in folgender Weise: Man erhitzt etwa 5 Grm. Pulver in einem trockenen Luftstrom auf 100°, so lange Gewichtsabnahme stattfindet, zieht sodann in einer Schale mit warmem Wasser aus und filtrirt auf einem ebenfalls im Luftstrome getrockneten und mit der Glasröhre, worin es getrocknet wurde, tarirten Filtrum ab, und wascht den Rückstand so lange aus, bis das Waschwasser keinen Salz-

Schiefspulver.

Schiefspulver. gehalt mehr zeigt. Der aus Schwefel und Kohle bestehende Rückstand wird nun wieder bei 100° getrocknet und vier Portionen (von je 0,3 bis 0,4 Grm.) abgewogen. Zwei dieser Proben verwendet man zur Bestimmung der Kohle nach dem S. 773 ff. mitgetheilten Verfahren; die zwei anderen dienen zur Bestimmung des Schwefels. Zu dem Ende werden 0,3 Grm. davon mit 1 Grm. kohlens. Natron, 2 Grm. Salpeter und 10 Grm. Kupferoxyd genau gemengt in einem Platintiegel zum vollen Glühen erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure gesättigt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, indem man von letzterem etwa doppelt so viel als nöthig zufügt. Hierauf wird kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction zugesetzt, und der nun leicht zu filtrirende Niederschlag von kohlens. und schwefels. Baryt auf dem Filtrum einmal mit heifsem Wasser ausgewaschen, sodann mit dem Filtrum in dem Glas, worin die Fällung geschah, mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang digerirt, von Neuem filtrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Schwefel und Kohle werden sonach direct, der Salpeter indirect bestimmt. Man erhält dabei stets einen Verlust von 2 bis 4 pC., der von den Aschenbestandtheilen so wie dem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der Kohle herrührt.

Kohlensäure. A. Mayer (1) beschrieb eine Modification des Apparats von Will und Fresenius zur Bestimmung der Kohlensäure, welche als eine Subvarietät der von Schaffner (2) angegebenen Construction betrachtet werden kann; eine andere Modification dieses Apparats ist S. 786 erwähnt.

R. Kersting (3) hat eine volumetrische Bestimmung der Kohlensäure angegeben, welche sich auf die durch dieselbe bewirkte Röthung des Lackmus gründet. 100 CC. reines Wasser mit 4 Tropfen Lackmustinctur blafsblau ge-

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 422; J. pr. Chem. LXVII, 63. — (2) Jahresber. f. 1852, 715. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 112.

färbt, werden violett durch 0,2 CC. (enthaltend 0,4 Milligrm. oder $^1/_{500000}$ Kohlensäure) schwach perlendes kohlens. Wasser. Selbst in Lösungen, welche, wie Mineralwasser, neben freier Kohlensäure zweifach-kohlens. Alkalien oder Erden enthalten, wird das Lackmus durch einen geringen Ueberschufs an Kohlensäure noch violett gefärbt. Der zur deutlichen Färbung nöthige Säureüberschufs betrug in zwei Versuchen 0,4 bis 0,8 pC. der anwesenden Säure oder $^1/_{5000}$ der ganzen Flüssigkeit bei einem Salzgehalt von etwa 1 pC. — Bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in Mineralwassern, deren Gehalt an zweifach-kohlens. Salzen ohne Einflufs auf die Lackmusfärbung ist, geht Kersting von der Annahme aus, dafs zur Aufhebung der sauren Reaction für je 2 Aeq. Kohlensäure 1 Aeq. Natron erforderlich sei. Bei genauer Neutralisation wird also die Menge einer zugesetzten Natronlösung das Mafs für die freie Kohlensäure sein. Flüssigkeiten, die wenig Kohlensäure enthalten, kann man mit verdünnter Natronlösung von bekanntem Gehalt unmittelbar bestimmen. Aufbrausenden Flüssigkeiten, wie Mineralwassern, setzt man eine bestimmte und überschüssige Menge concentrirter Aetznatronlösung auf einmal zu und neutralisirt dann mit verdünnter, auf die Natronlösung titrirter Schwefelsäure, wo die Differenz der nöthigen Säuremengen (1 Aeq. SO_3 = 2 Aeq. CO_2) die freie Kohlensäure giebt. — Zur Ausführung der Bestimmung hat man folgende Flüssigkeiten nöthig. 1. *Schwefelsäure* von 1 pC. Säuregehalt (1 CC. = 10 Milligrm. SO_3 = 11 Milligrm. CO_2 = 5,5 CC. kohlens. Gas bei 0° und 28 Zoll). 2. *Lackmustinctur*, frisch bereitet durch Uebergiefsen von Lackmus mit dem gleichen Vol. Wasser und Filtriren nach 24 Stunden. Zusatz von $\frac{1}{10}$ Spiritus befördert die Haltbarkeit. 3. *Concentrirte Natronlauge* von bestimmtem Gehalt. Es ist nicht nöthig, dafs dieselbe kohlensäurefrei ist. Ihr Gehalt wird in derselben Weise bestimmt, wie eine Mischung dieser Lauge mit Mineralwasser. — Man setzt zu etwa 450 CC. reinem Wasser 1¼ CC. Lackmus- Kohlensäure.

Kohlensäure. tinctur, fügt genau 5 CC. concentrirter Lauge und Wasser bis zu 500 CC. zu. Von dieser Mischung bringt man mit der Pipette 3 Proben von je 100 CC. in weifse Bechergläser von gleicher Glassorte, und versetzt die erste mit Schwefelsäure bis zur deutlichen Violettfärbung. Es mufs diefs am Tage, bei guter Beleuchtung und auf einer weifsen Fläche als Unterlage geschehen. Die zweite Probe sättigt man mit gröfserer Genauigkeit; man giefst die Säure aus der Bürette tropfenweise, bei stetem Umschwenken, so dafs sich kein kohlens. Gas entwickeln kann; man wartet gegen Ende der Operation nach Zusatz jeder neuen Säuremenge 1 bis 2 Minuten, da die Farbenänderung sich erst nach Verlauf dieser Zeit vollendet hat. Durch Vergleichung der noch alkalischen Probe läfst sich so der Uebergang aus Blau in Violett bis auf $\frac{1}{8}$ CC. Säure genau bestimmen. Die zu den genauesten Proben verbrauchte Säuremenge berechnet man auf 5 CC. Lauge. Bestimmt man in dieser Weise den Gehalt an freier Kohlensäure in einem Mineralwasser, so bedient man sich, um beim Zusammengiefsen einen Verlust an Gas zu vermeiden, an der Quelle genau desselben Apparats, wie bei der Kohlensäurebestimmung durch Wägung. In verkorkten Flaschen befindliche Mineralwasser kühlt man durch viertelstündiges Eintauchen in Wasser (von + 4° oder weniger) ab, zieht dann den Kork aus, ohne zu schütteln, und fügt sogleich die Lauge zu. In den meisten Fällen reichen 5 CC. Natronlauge auf 500 bis 600 CC. Wasser hin. Die Mischung, welche von ausgeschiedenen Erden trübe ist, giefst man in ein geräumiges Becherglas, das schon auf je 100 CC. Flüssigkeit 4 Tropfen ($\frac{1}{5}$ CC.) Lackmustinctur enthält. Sollte die Mischung nicht alkalisch reagiren, so fügt man noch 5 CC. Lauge zu. Von der gemischten Flüssigkeit bringt man nun je 100 CC. in die bereitstehenden Bechergläser und neutralisirt nach Vorschrift. Wenn man das Volum des Mineralwassers durch nachträgliche Messung der Flasche bestimmt, so ergiebt sich aus den gewonnenen Zahlen der Gehalt an freier

Kohlensäure. — Die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure läfst sich, nach Kersting, direct auf dem gewöhnlichen alkalimetrischen Wege mit titrirter Schwefelsäure ausführen, wo 1 Aeq. Schwefelsäure 2 Aeq. Kohlensäure, als zweifach-kohlens. Salz vorhanden, entspricht. Um die Reactionsgrenze recht scharf zu bestimmen, wirft Kersting gegen Ende der Sättigung nach Zusatz jeder neuen Menge Säure ein 1 Quadratcentimeter grofses Blättchen ganz neutrales blaues Lackmuspapier in die Mischung, und trocknet dann dasselbe nach einigen Secunden auf Porcellan bei 100°. Der geringste Ueberschufs läfst das Papier violett, während die Mischung rein zwiebelroth ist. Wenn man das Erwärmen des Lackmuspapiers umgehen will, so kann man mit eben so genauem Erfolg auch Malvenpapier (durch Eintauchen von feinem Filtrirpapier in eine heifs bereitete weingeistige Tinctur der Blätter von *Malva arborea* erhalten) anwenden, welches von Kohlensäure gar nicht verändert, von einer Spur Salzsäure oder Schwefelsäure aber violett gefärbt wird. Kohlensäure.

E. Mitscherlich (1) hat bei Gelegenheit einer zweifelhaften Vergiftung, welche durch Phosphorlatwerge herbeigeführt sein sollte, auf Veranlassung des k. Preufs. Medicinalcollegiums Versuche zur Entdeckung des Phosphors angestellt, deren Hauptresultate die folgenden sind. Das empfindlichste Mittel, Phosphor zu entdecken, besteht darin, dafs man die verdächtige Substanz, besonders wenn es Mehl ist, mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben in der Art der Destillation unterwirft, dafs die Dämpfe durch ein Entbindungsrohr treten müssen, welches zuerst vertical aufwärts, dann horizontal, dann vertical abwärts gerichtet ist. Der abwärts laufende Schenkel steht in einem gewöhnlichen Phosphor.

(1) J. pr. Chem. LXVI, 238; Dingl. pol. J. CXXXIX, 286; Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 178; Chem. Centr. 1856, 113; J. pharm. [3] XXIX, 353.

Phosphor. gläsernen Kühlrohr. Da wo die Wasserdämpfe in den abgekühlten Theil des Rohrs eintreten, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man 5 Unzen einer Masse der Destillation unterwirft, die nur $\frac{1}{40}$ Gran, also nur $\frac{1}{100000}$ Phosphor enthält, über 3 Unzen abdestilliren, was über $\frac{1}{2}$ Stunde dauert, ohne dafs das Leuchten aufhört. Diefs ist selbst noch der Fall, wenn nach halbstündigem Sieden die Masse im Kolben 14 Tage lang der Luft dargeboten war. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt; da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpentinöl, welche Beimengung bei forensischen Untersuchungen indessen nicht vorkommt, verhindert das Leuchten. Ammoniak ist wegen der zugefügten Schwefelsäure nicht störend. Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfliefst, findet man Phosphorkügelchen. 5 Unzen einer Masse, welche $\frac{1}{8}$ Gran Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, dafs der zehnte Theil hinreichend war, um sie als Phosphor zu erkennen; bei forensischen Untersuchungen kann sowohl die Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, als auch das Destillat mit einem Theil der Phosphorkügelchen zur weiteren Prüfung vorgelegt werden. Bei der Destillation gröfserer Massen, welche grofse Mengen Phosphor enthalten, bildet sich durch Oxydation des übergehenden Phosphors so viel phosphorige Säure, dafs sie durch salpeters. Silberoxyd und Quecksilberchlorid nachgewiesen und durch Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt werden kann. Mitscherlich hat sich überzeugt, dafs bei der Destillation wässeriger Lösungen von phosphoriger Säure oder Phosphorsäure in einem Apparat, welcher das Ueberspritzen nicht zuläfst, keine nachweisbare Spur einer dieser Säuren übergeht.

Wenn sich ein solches Destillat mit salpeters. Silberoxyd bräunt, oder mit Sublimat unter Bildung von Quecksilberchlorür trübt, so ist diefs kein Beweis für die Gegenwart von phosphoriger Säure im Destillat (oder von Phosphor in der destillirten Masse), da verdünnte Phosphorsäure mit Staub destillirt dieselben Reactionen zeigt; eben so die über zersetzte thierische Stoffe, ein Stück eines verfaulten Magens z. B., abdestillirte Flüssigkeit. Mitscherlich hebt noch weiter hervor, dafs die Auffindung eines Phosphorsäuregehaltes im Magen nicht — wie es in dem fraglichen Falle von dem Medicinalcollegium angenommen war — auf eine Vergiftung durch Phosphor hindeuten könne, da ein verfaulter (nicht ein frischer) Magen an Wasser lösliche phosphors. Salze abtrete und die gewöhnlichsten Nahrungsmittel nicht unbeträchtliche Mengen derselben enthalten. Phosphor.

K. Graf (1) hat einige Versuche angestellt in Betreff der von Lipowitz (2) empfohlenen Methode der Nachweisung des Phosphors in Vergiftungsfällen. Er hält die Anwendung von Schwefel aus dem Grunde für überflüssig, da es leicht sei, den Phosphor in Substanz abzuscheiden, namentlich dann, wenn man den Speisebrei unterhalb der Siedehitze mit Salzsäure digerire.

Nach W. Wicke (3) läfst sich molybdäns. Bleioxyd als Reagens auf Phosphorsäure statt des molybdäns. Ammoniaks benutzen. Man prüft es zuvor durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniak auf einen etwaigen Gehalt an phosphors. Salzen. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Substanz wird mit wenig molybdäns. Bleioxyd, überschüssiger Salzsäure und wenig Ammoniak gekocht, wo sich bald der characteristische gelbe Niederschlag bildet. Mit Schwefelsäure entsteht derselbe ebenfalls, nicht aber oder nur sehr langsam mit Sal- Phosphorsäure.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 61. — (2) Jahresber. f. 1853, 641. — (3) In der S. 378 angef. Abhandl.

Phosphorsäure.

petersäure. Am Zweckmäfsigsten ist Salzsäure, da das Chlorblei gelöst bleibt. In einer Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff enthält, zerstört man denselben vorher durch Kochen mit Königswasser.

Versetzt man eine salpeters. Auflösung eines phosphors. Salzes, dessen Basis ein Alkali, eine alkalische Erde oder Magnesia ist, mit einer Auflösung von salpeters. Eisenoxyd (oder, doch weniger zweckmäfsig, von salpeters. Thonerde), die wenigstens so viel von dem Oxyd enthält, um die ganze Menge der Phosphorsäure zu binden, verdampft dann das Gemenge zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf eine bestimmte Temperatur (die bei Abwesenheit von Magnesia 250° betragen, bei Anwesenheit derselben aber 175 bis 180° nicht übersteigen darf) und so lange noch Dämpfe von Salpetersäure entweichen, so enthält jetzt der Rückstand die genannten Basen als in Wasser lösliche salpeters. Salze, das Eisenoxyd (oder die Thonerde) dagegen als unlösliches phosphors. Salz. Hierauf beruht eine von J. Weeren (1) vorgeschlagene Methode der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Basen. Sie gelingt nur, wenn neben Phosphorsäure keine andere stärkere Säure als Salpetersäure zugegen ist. Die Menge des zuzufügenden Eisenoxyds mufs etwa 2- bis 3mal gröfser sein, als die der vorhandenen Phosphorsäure, und wendet man eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt an, so erhält man die Menge der Phosphorsäure einfach aus der Differenz der Gewichte des in Wasser unlöslichen Rückstandes und des zugefügten Oxyds, vorausgesetzt, dafs die untersuchte Verbindung frei war von Manganoxyd, Eisenoxyd oder Thonerde. Sind letztere in einer Menge vorhanden, die hinreicht, die Phosphorsäure zu binden, so bedarf es selbstverständlich des Zusatzes von Eisenoxydsalz nicht, andernfalls hat man die bekannte Menge des zugefügten Oxyds

(1) Pogg. Ann. XCV, 401; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 8; Pharm. Centr. 1855, 650; Chem. Gaz. 1855, 348.

von dem ganzen, durch die Analyse erhaltenen Gewicht desselben abzuziehen. Die weitere Behandlung des in Wasser löslichen Theils, welcher Magnesia, Kalk, Natron und Kali als salpeters. Salze enthalten kann, geschieht nach Weeren wie folgt. Man versetzt die Lösung mit salpeters. Ammoniak und freiem Ammoniak (wodurch keine Fällung entstehen darf), und fällt den Kalk durch oxals. Ammoniak. Das Filtrat wird verdampft, der Rückstand längere Zeit stark geglüht, mit concentrirtem kohlens. Ammoniak behandelt und nochmals geglüht. Nach dem Behandeln mit Wasser hat man Magnesia als Rückstand und kohlens. Alkalien in Lösung, die man nach bekannten Methoden trennt. — Der in Wasser unlösliche, aus Thonerde, Eisenoxyd, Mangansuperoxyd und Phosphorsäure bestehende Rückstand wird, nach H. Rose's Vorschrift, durch Schmelzen mit kohlens. Kali-Natron und etwas Kieselsäure zersetzt, und die phosphorsäurefreien Oxyde nach gewöhnlichen Methoden bestimmt. Zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde benutzt Weeren das von ihm S. 805 mitgetheilte Verfahren. — Enthält die Lösung der zu untersuchenden Verbindung noch Schwefelsäure und Salzsäure, so schlägt Weeren vor, erstere vor dem Eindampfen mit einem gemessenen Volum einer verdünnten Lösung von salpeters. Baryt auszufällen und den (bekannten) Barytüberschufs entweder durch Schwefelsäure vorsichtig auszufällen oder in Rechnung zu bringen. Bei Gegenwart von Salzsäure ist diese nach der Ausfällung der Schwefelsäure durch salpeters. Silberoxyd und der etwaige Silberüberschufs durch Blausäure hinwegzunehmen.

Phosphorsäure.

R. Duncklenberg (1) hat eine Reihe von Versuchen über die Bestimmung der Phosphorsäure und der phosphors. Erden im Harn angestellt. Er fand, dafs das Verfahren von Breed (2) für den Gehalt an Phosphorsäure sowohl bei

Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 88; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 233; Pharm. Centr. 1855, 157. — (2) Jahresber. f. 1851, 618.

Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.

Harn wie bei phosphors. Natron sehr abweichende, stets aber zu hohe Resultate gebe, je nachdem mehr oder weniger Essigsäure zugesetzt worden war. Bei einem nur geringen Ueberschufs an Essigsäure war aufserdem die erhaltene Reaction in gewissen Grenzen nur von so kurzer Dauer, dafs man unentschieden sein konnte, ob dieselbe von noch nicht erfolgter Ausscheidung der letzten Antheile des phosphors. Eisenoxyds, oder von einem Ueberschufs an Eisenchlorid herrühre, und selbst in letzterem Fall verschwand sie in kurzer Zeit, was einer zersetzenden Einwirkung des gefällten phosphors. Eisenoxyds auf das gebildete sehr verdünnte essigs. Eisenoxyd zuzuschreiben ist. Duncklenberg überzeugte sich nun durch Titrirversuche mit einer Lösung von phosphors. Natron von bestimmtem Gehalt, wie mit Harn, dafs man bei Einhaltung des nachstehenden Verfahrens genaue und constante Resultate erlangen könne. Man hat dazu nöthig: 1) Eine möglichst neutrale Auflösung von (chlorürfreiem) Eisenchlorid, in 1000 CC. 11,23 bis 11,14 Grm. Eisenoxyd enthaltend; je ½ CC. entspricht dann 0,005 Grm. Phosphorsäure (PO_5). 2) Concentrirte Essigsäure von 1,071 spec. Gew. 3) Eine Auflösung von essigs. Natron, wovon je 5 CC. 1 Grm. Salz enthalten, so dafs aus je 11 CC. derselben durch eine stärkere Säure 1 CC. Essigsäure von der (in 2) angegebenen Stärke frei werden. 4) Eine Auflösung von Ferrocyankalium, 1 Grm. in 100 CC. enthaltend. — Der eigentlichen genaueren Bestimmung geht eine vorläufige, annähernde voraus, indem man 100 CC. der Flüssigkeit (Harn z. B.), welche nicht mehr als 0,5 Grm. Phosphorsäure und auch keine starke freie Säure enthalten darf, mit 5 CC. essigs. Natron und 5 CC. Essigsäure mischt und die Mischung mittelst einer graduirten Pipette in 5 gleiche Theile (a. b. c. d. e., jeder 20 CC. Flüssigkeit entsprechend) abtheilt. Diese werden nun, bei Harn z. B. je nach der in 24 Stunden gelassenen Quantität bei 1500 bis 2000 CC. mit 4, bei 1000 bis 1500 CC. mit 6, bei 1000 und darunter mit

8 halben CC. anfangend, mit Eisenchloridlösung versetzt, jedesmal um ½ CC. steigend (bei 1000 bis 1500 CC. werden demnach zugesetzt $\overset{a}{6}\ \overset{b}{7}\ \overset{c}{8}\ \overset{d}{9}\ \overset{e}{10}$ halbe CC. Eisenchlorid.) Nach etwa 5 bis 10 Minuten werden von jedem Theil 3 CC. abfiltrirt und das Filtrat mit 1CC. Ferrocyankaliumlösung versetzt. Für den Fall, dafs bei keinem die Eisenreaction eintreten sollte, werden zu jedem noch weitere 5 halbe CC. Eisenchlorid zugesetzt $\left(\text{dann } \overset{a}{11}\ \overset{b}{12}\ \overset{c}{13}\ \overset{d}{14}\ \overset{e}{15}\right)$, nach 5 bis 10 Minuten von jedem wieder 3 CC. filtrirt, mit Ferrocyankalium versetzt u. s. w. Zur genaueren Bestimmung versetzt man nun die Mischung von 100 CC. Harn, 5 CC. essigs. Natron (bei saurem Harn bis 10 CC.) und 6 CC. Essigsäure von vornherein gleich mit einer gewissen Quantität Eisenchlorid, die sich nach dem Resultat der vorläufigen Probe richtet; hat dieselbe z. B. bei 8 noch keine, bei 9 dagegen die Eisenreaction ergeben, so ist hier zwischen $5 \times 8 = 40$ und $5 \times 9 = 45$ zu suchen und werden gleich von vornherein 40 halbe CC. Eisenchlorid zugesetzt. Etwa 10 Minuten nachher werden davon 3 CC. filtrirt, dann gleich noch ½ CC. Eisenchlorid zugesetzt, nach 5 Minuten wieder 3 CC. auf ein kleines Filter gegossen, dann gleich wieder ½ CC. Eisenchlorid zugesetzt, nach 5 Minuten wieder 3 CC. aufs Filter u. s. w., bis letzteres auch nach Zusatz von 45 halben CC. im Ganzen geschehen ist. Sobald das Filtrat eine gelbliche Färbung annimmt, kann man sicher sein, dafs ein Ueberschufs von Eisenchlorid vorhanden ist. Sollte ein Filter nicht klar filtriren, so wird die durchgelaufene Flüssigkeit wieder auf dasselbe zurückgegossen, bis das Filtrat klar ist; in der Regel kommt diefs nur vor, wenn man nach fernerem Zusatz von Eisenchlorid zu schnell aufs Filter bringt. Die filtrirten 3 CC. werden nun zu gleicher Zeit jede mit 1 CC. Ferrocyankaliumlösung versetzt. Tritt die Eisenreaction nun bei 42 z. B. schon ein (43, 44 und 45 werden dann eine zunehmend

Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.

Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.

stärkere Reaction zeigen), so ergiebt sich für den Phosphorsäuregehalt der 100 CC. Flüssigkeit 42—2 = 40 × 0,005 Grm. = 0,200 Grm. Phosphorsäure (2 CC. werden für Ueberschufs, um die Eisenreaction deutlich hervorzubringen, stets in Abzug gebracht). — Duncklenberg überzeugte sich, dafs nach diesem Verfahren eine dem Harn zugesetzte bestimmte Menge phosphors. Natron richtig wieder gefunden werden konnte, und dafs weder die Salze des Harns, noch Harnstoff, Harnsäure oder Hippursäure die Genauigkeit der Titrirung beeinträchtigen. Nach Duncklenberg's Beobachtung läfst sich aus Harn bei Zusatz eines Ueberschusses von Magnesiasalz durch Ammoniak die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia ausfällen; der Niederschlag enthielt auch in den Fällen keinen Kalk, wo die phosphors. Erden zur Hälfte aus Kalksalz bestanden. Vergleichende Versuche zur Bestimmung der Phosphorsäure des Harns nach obigem Titrirverfahren und durch Fällung als phosphors. Ammoniak-Magnesia zeigten, dafs auf letzterem Wege stets weniger Phosphorsäure als durch Titrirung gefunden wurde, d. h. dafs die Titrirung den Phosphorsäuregehalt stets zu hoch finden läfst. Man würde deshalb ein richtigeres Resultat erhalten durch Ausfällung der Phosphorsäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia und Titrirung des erhaltenen Niederschlages.

Prüfung der Knochenasche.

J. D. Smith (1) beschreibt den von ihm befolgten Weg zur rascheren Ermittelung der phosphors. und kohlens. Salze in gebrannten Knochen, Beinschwarz, Koprolithen u. s. w. Da dieses Verfahren nur zur Ermittelung des Handelswerthes der betreffenden Stoffe dienen kann, und aufser einer Abänderung der Form des Fresenius-Will'schen Kohlensäureapparates Nichts Erwähnenswerthes enthält, so verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Chem. Gaz. 1855, 201.

E. Filhol (1) bestimmt, nach einer vorläufigen Mittheilung, in solchen Schwefelwassern, deren Temperatur 75° oder eine höhere ist und in welchen sich keine blaue Jodstärke bilden kann, den Gehalt an Schwefelmetall in der Art, dafs er das Mineralwasser aus einer Burette in eine titrirte Lösung von Jodstärke tropft, bis letztere ganz entfärbt ist. Da die Jodstärke veränderlich ist, so mufs ihr Gehalt vor jedem Versuch festgestellt werden. Diefs geschieht mittelst Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalt, oder einfacher mittelst einer Lösung von unterschwefligs. Natron, deren Titer man ein- für allemal mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser vergleichend festgestellt hat. Ein Decigramm lösliche Jodstärke, in 1 Liter Wasser gelöst, liefert eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche ein Centigramm Jod (entsprechend 3 Milligramm Schwefelnatrium) enthält. Zur Analyse eines Wassers, welches im Liter 5 Centigramm Schwefelalkalimetall enthält (wie diefs in Schwefelwassern von mittlerer Stärke der Fall ist), sind 60 CC. des Wassers erforderlich, um die Entfärbung von 1 Liter Jodstärkelösung zu bewirken. Da diese 60 CC. 600 Abtheilungen der Bürette entsprechen, so beträgt ein Fehler von 1 Raumtheil nur $\frac{5}{1000}$ eines Milligramms des Schwefelmetalls. Filhol erwähnt noch, dafs er auch den Schwefelwasserstoffgehalt der Atmosphäre in den Räumen, wo das Quellengas zum Einathmen u. s. w. benutzt wird, in der Art ermittelt habe, dafs er die Luft langsam durch die titrirte Lösung der Jodstärke bis zum Augenblick der Entfärbung hindurchleitete. Schwefel in Schwefelwassern.

Wittstock (2) hat gefunden, dafs concentrirte Schwefelsäure, welche eine Spur seleniger Säure enthält, mit einem Eisenoxydulsalz eine ganz ähnliche Reaction zeigt, wie Schwefelsäure, welche ein höheres Oxyd des Stickstoffes enthält. In beiden Fällen färbt sich die Grenze der Schwefelsäure.

(1) Compt. rend. XLI, 693. — (2) Pogg. Ann. XCV, 488; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 130.

Schwefelsäure. Flüssigkeiten purpurroth. Die durch selenige Säure hervorgebrachte Färbung wird aber bald roth durch fein zertheiltes, sich allmälig zu Boden setzendes Selen. Noch schneller geschieht diefs durch Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser. Wittstock beobachtete diese Erscheinung an selenhaltiger käuflicher Schwefelsäure.

L. Kieffer (1) wendet zur volumetrischen Bestimmung von freier Schwefelsäure (neben sauer reagirenden Metallsalzen in galvanischen Batterien) eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak an, welche man erhält, indem man einer wässerigen Kupfervitriollösung gerade so viel Ammoniak zufügt, als nöthig ist, den entstehenden Niederschlag wieder zu lösen. Diese Lösung wird auf eine verdünnte Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt titrirt, indem man die alkalische Flüssigkeit aus der Bürette in die Probesäure fliefsen läfst, bis in der anfangs grünlich, dann bläulich werdenden Flüssigkeit grünliche Wölkchen erscheinen, welche beim Umrühren anfangs wieder verschwinden, dann aber bleiben, wo dann schon ein kleiner Ueberschufs der acidimetrischen Flüssigkeit zugefügt ist.

Chlor; Chlorkalk. Wittstein und Claude (2) machen darauf aufmerksam, dafs bei der Prüfung des Chlorkalks nach dem Graham'schen Verfahren mit Eisenvitriol stets etwas Chlor frei werde, wodurch der Gehalt des Präparates um einige Procente niedriger gefunden werde.

C. Nöllner (3) empfiehlt zur Bestimmung der Güte des Bleichkalks, etwa 1 Grm. desselben mit dem doppelten Gewicht unterschwefligs. Natrons und Wasser zu erwärmen, mit Salzsäure zu übersättigen und nach zwei Minuten langem Kochen aus dem Filtrat die gebildete Schwefelsäure mit

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 386; Pharm. Centr. 1855, 320; Chem. Gaz. 1855, 174. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 555; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 150. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 113; Dingl. pol. J. CXXXVII, 202; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 64; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 113.

Chlorbaryum zu fällen. Ein Aeq. schwefels. Baryt entspreche 2 Aeq. Chlor. Bevor dieses Verfahren angewendet werden kann, wäre noch, was Nöllner nicht gethan hat, festzustellen, ob 2 Aeq. Chlor des Bleichkalks stets hierbei nur 1 Aeq. Schwefel in Schwefelsäure verwandele, oder ob nicht die Verdünnung der Flüssigkeit und der Zeitpunct, bei welchem die freie Säure zugesetzt wird, von wesentlichem Einflufs hierauf sind (1). Chlor; Chlorkalk.

J. Fordos und A. Gélis (2) empfehlen zur volumetrischen Bestimmung von Bleichsalzen statt der arsenigen Säure die Anwendung einer titrirten Lösung von unterschwefligs. Natron. Schon früher (3) haben dieselben Chemiker denselben Vorschlag gemacht. Ihre Normalflüssigkeit enthält im Liter 2,77 Grm. des Salzes, und zerstört dann, wie die Gay-Lussac'sche Arsenlösung, das gleiche Vol. Chlor. Bei der Anwendung bringt man 10 CC. dieser Lösung in eine Flasche, fügt 100 CC. Wasser zu, säuert schwach an und färbt mit einigen Tropfen Indiglösung blau. Bei rascher Ausführung des Versuchs erhalte man genaue Resultate; sicherer sei es jedoch, einen Tastversuch anzustellen und dann bei einer zweiten Probe der Auflösung des unterschwefligs. Natrons $\frac{3}{4}$ der zu prüfenden Flüssigkeit vor dem Ansäuern zuzusetzen. — Fordos und Gélis beobachteten, dafs eine im zerstreuten Lichte aufbewahrte Flasche mit Bleichflüssigkeit bei der Probe nicht mehr auf arsenige Säure, wohl aber auf unterschwefligs. Natron und auf Indigo wirkte. Diese Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von Salzsäure grün und verhielt sich ganz wie eine Auflösung von chloriger Säure.

(1) Vgl. W. Knop's Bemerkungen in Pharm. Centr. 1855, 656; von Wittstein mitgetheilte Versuche, wiefern die Bildung von Gyps bei dem Verfahren nicht hinderlich sei, in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 114. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 370; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 373; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 422. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 950.

Brom. Zur Bestimmung des Broms neben Chlor hat F. Mohr (1) die bisher angewendete indirecte Methode der Ermittelung des Gewichts des bromhaltigen Silberniederschlags und des demselben entsprechenden Chlorsilbers oder darin enthaltenen Silbers in der Art modificirt, dafs er zur Ausfällung eine bekannte Menge Silber (entweder als Metall gewogen und in Salpetersäure gelöst, oder in einer titrirten Silberlösung) zur Fällung anwendet, wo man nach der Gewichtsbestimmung des erhaltenen Niederschlags alle Data zur Berechnung des Bromgehaltes hat. Zur Ermittelung des Bromgehaltes in Mutterlaugen destillirt man dieselben am besten mit Salzsäure und etwas Braunstein und leitet das übergehende Brom in Ammoniak. Die erhaltene Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Zehendnormalsilberlösung austitrirt. Da das Destillat immer Chlor enthält, das Brom aber, wie Fehling zeigte, im ersten Niederschlag enthalten ist, so ist es zweckmäfsig, die Ausfällung zu sistiren, wenn eben noch eine leichte Trübung entsteht. Alsdann enthält auch der Niederschlag, dessen Gewicht zu bestimmen ist, die ganze Menge des zugefügten Silbers.

O. Henry (2) empfiehlt zur empfindlichen Nachweisung von Brom oder Jod die Anwendung der schwach angesäuerten Lösung von übermangans. Kali. Dieselbe gebe noch in einer Flüssigkeit, die in 100 Grammen nur 0,0005 Grm. Jodkalium enthalte, eine deutliche blaue Stärkmehlreaction.

Jod. Casaseca (3) hält das Verfahren von Luca (4) zur Nachweisung des Jods für empfindlicher, als die Anwendung von Stärkekleister und Salpetersäure. Während man mit letzterer nur $\frac{1}{200000}$ Jodkalium in einer Auflösung er-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 76; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 282; Pharm. Centr. 1855, 186; Chem. Gaz. 1855, 135. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 423; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 284. — (3) Ann. ch phys. [3] XLV, 482. — (4) Jahresber. f. 1853, 646.

kennen könne, lasse ersteres noch die Nachweisung von $\frac{1}{400000}$ zu. Bestimmungen des Jods nach Luca's Angaben können jedoch leicht dadurch fehlerhaft werden, dafs das Bromwasser schon innerhalb 24 Stunden seinen Gehalt ändere, wie das Chlorwasser, und dafs zur Abscheidung des Jods durch Brom eine gröfsere (nach einem Versuch die dreifache) Menge des letzteren erforderlich sei, als dem Aequivalent des Jods entspreche. Zur Ermittelung von Jodmengen, die weniger als 1 Milligrm. in 10 CC. Flüssigkeit betragen, oder wenigstens nicht viel bedeutender sind, bereitet man sich, nach Casaseca, eine Lösung von Jodkalium, die in 1 CC. 1 Milligrm. Jodkalium enthält. 1 CC. dieser Lösung wird in einer graduirten Röhre auf 10 CC. verdünnt und diese Flüssigkeit nun nach Luca's Angabe mittelst Chloroform und der (1 Milligrm. im CC. enthaltenden) Bromlösung titrirt, unter Anwendung einer in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Bürette. Man kennt dann die Brommenge, welche 1 Milligrm. Jodkalium (oder den darin enthaltenen 0,000763 Grm. Jod) entspricht. Man hört mit dem tropfenweisen Zusatz des Bromwassers auf, wenn die Rosafarbe des Chloroforms nach dem Schütteln nicht mehr zunimmt, und erneuert dann das Chloroform (von dem jedesmal 1 CC. zugefügt wird), bis es sich nicht mehr färbt. Von der Totalmenge des verbrauchten Broms wird die im letzten Versuch verwendete abgezogen. In gleicher Weise verfährt man bei Jodmengen, die weniger als $\frac{1}{2}$ Milligrm. betragen; nur sind dann 2 titrirte Bromlösungen erforderlich, eine, welche in 1 CC. 1 Milligrm., und eine andere, welche 10 Milligrm. Brom enthält. Durch einen Tastversuch ist zu ermitteln, welche der beiden Lösungen anzuwenden ist. Jod.

Viale und Latini (1) haben die Beobachtung gemacht, dafs der eingetrocknete und von kohlens. Eisen-

(1) Bulletino della Corrispondenza Scientifica di Roma, Num. 17, Anno IV; J. pharm. [3] XXIX, 406.

Jod. oxydul und Kalk befreite Salzrückstand des Sauerwassers, welches in der Nähe von Rom vor der Porta Flaminia entspringt, beim Befeuchten mit einigen Tropfen Salzsäure eine blaue Färbung annahm, die an der Luft nach und nach, durch Alkalien augenblicklich verschwand, aber durch Salzsäure wieder hervorgebracht wurde. Sie überzeugten sich durch Ausfällung mit Chlorpalladium, dafs die Färbung von Jod herrühre; in dem Wasser selbst ist ferner eine stärkmehlartige Substanz enthalten, sofern Jodtinctur, mit dem Salzrückstand in Berührung gebracht, ebenfalls die blaue Farbe hervorrief. Das Mineralwasser zeigte diese Erscheinung, auch wenn es geradezu, ohne vorhergehende Abscheidung des Eisens, verdampft war. Ein Tropfen einer Auflösung, welche nur $\frac{1}{1000000}$ Jod als Jodmetall enthielt, lieferte nach dem Eintrocknen mit etwa 0,0004 Grm. Stärkmehl und Befeuchten mit Salzsäure eine blaue Zone, die mehrere Stunden sichtbar blieb; selbst mit einem halben Tropfen liefs sich noch, obwohl viel schwächer, die Jodreaction hervorbringen, während sie in anderer Weise nicht eintrat. Viale und Latini glauben durch Vergleichung der Intensität der blauen Farbenzonen, welche sich mit dem Rückstand einer Jodlösung von bekanntem (z. B. $\frac{1}{1000000}$) Jodgehalt und dem einer bekannten Menge eines Mineralwassers hervorrufen lassen, wenn auch nur annähernd, die Jodmenge bestimmen zu können.

A. u. F. Dupré (1) haben ein Verfahren angegeben zur volumetrischen Bestimmung von Jodverbindungen bei Gegenwart von Chlor- und Brom-Metallen, welches sich auf das verschiedene Verhalten der Chlorverbindungen des Jods JCl und JCl_5 gegen Schwefelkohlenstoff gründet. Versetzt man die Lösung eines Jodmetalls mit Chlor, so scheidet sich zunächst das Jod aus. Vermehrt man die Menge des Chlors noch weiter, so bildet sich JCl, das bei

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 365; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 185; Pharm. Centr. 1855, 561.

noch weiterem Zusatz endlich in JCl_5 übergeht. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als diese letztere enthalten, färben den Schwefelkohlenstoff, das Chloroform u. s. w. intensiv violett. Der Verbindung JCl_5 geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalls, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser zufügt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, so färbt sich der letztere zuerst hell violett. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmälig wieder ab, bis sie endlich vollkommen wieder verschwindet. Der Punct des Verschwindens tritt plötzlich und mit der gröfsten Schärfe ein. Er bezeichnet die Grenze, wo das in der Flüssigkeit vorhandene Jod genau in JCl_5 übergegangen ist. Aus diesem Verhalten ergiebt sich das bei solchen Jodbestimmungen anzuwendende Verfahren leicht. Man bereitet sich zuerst durch Vermischen einiger Liter Wasser mit Chlorwasser und Titriren nach Bunsen's Verfahren (1) eine verdünnte Chlorlösung von bekanntem Gehalt. [Giebt der Versuch für T Bürettengrade der Chlorflüssigkeit $\frac{Cl}{J}$ a (nt — t') Chlor, so ist die in einem Bürettengrad enthaltene Chlormenge $\frac{Cl}{JT}$ a (nt — t')]. Man bringt nun die auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Grammen schwefel- und schwefelwasserstofffreiem Schwefelkohlenstoff oder mit reinem Chloroform in einen grofsen Stöpselcylinder, und tropft unter abwechselndem heftigem Schütteln so viel von der titrirten Chlorflüssigkeit allmälig hinzu, bis die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwunden ist. Wenn dazu T Bürettengrade erforderlich waren, so hat man $\frac{T}{T}\frac{Cl}{J}$ a (nt — t') Chlor angewendet, um das vorhandene Jod aus dem Jodmetall

Jod.

(1) Jahresber. f. 1853, 622.

Jod. abzuscheiden und in JCl_3 überzuführen. Die gesuchte Jodmenge ist daher : $i = \frac{T}{6\,T}\,a\,(nt - t')$. — Selbstverständlich müssen bei dieser Titrirung alle Oxyde, welche von Chlor oder Jod zersetzt werden, zuvor entfernt werden. Auch organische Substanzen, jodhaltiger Mutterlaugen z. B., verursachen einen Fehler. In einem solchen Fall versetzt man die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser von unbestimmtem Chlorgehalt, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs bei dem Schütteln mit der Flüssigkeit eintritt. Bei diesem Punct ist der gesammte Jodgehalt gerade als JCl_3 ausgeschieden. Setzt man jetzt Jodkaliumlösung hinzu, so werden auf 1 At. JCl_3 gerade 6 At. Jod frei. Titrirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. — Enthalten die Flüssigkeiten, worin ein Jodmetall bestimmt werden soll, noch Bromverbindungen, so ist Folgendes zu berücksichtigen. Setzt man Bromwasser zu der Lösung eines Brom- und Jodmetalls, so scheidet sich zunächst freies Jod ab, welches Schwefelkohlenstoff violett färbt. Bei weiterem Zusatz treten verschiedene Reactionen ein, je nachdem die Flüssigkeit einen gröfseren oder geringeren Gehalt an Brommetallen enthält. Beträgt der Bromgehalt des vorhandenen Brommetalls mehr als 1 Brom auf 2500 Wasser, so bildet sich Einfach-Bromjod, JBr. Der nur bei einiger Uebung zu erkennende Punct, wo diese Verbindung bei dem successiven Bromwasserzusatz gerade gebildet ist, ist erreicht, wenn der Schwefelkohlenstoff von Violett in die gelbbraune Färbung des Zirkons übergegangen ist. Will man nach diesem Princip eine Jodbestimmung ausführen, so versetzt man etwa 1500 Th. der auf Jod zu prüfenden Flüssigkeit mit mindestens 1 Th. Bromkalium (bei der Titrirung mit Chlorwasser um so mehr, je mehr Jod die zu prüfende Flüssigkeit enthält), das kein Jod enthalten

darf und durch Kochen mit schwefliger Säure von Bromsäure befreit sein mufs. Im Uebrigen vollführt man die Titrirung ganz in der angegebenen Weise, entweder mit Bromwasser, oder mit Chlorwasser. — Eine bei weitem schärfere und daher stets vorzuziehende Methode, das Jod neben Bromverbindungen zu bestimmen, gründet sich auf das Verhalten des Jods gegen Brommetalllösungen von grofser Verdünnung. Enthält nämlich eine Lösung weniger als 1 Th. Bromkalium auf 1500 Th. Wasser, so bilden sich neben Einfach-Bromjod auch höhere Bromstufen in veränderlichen Verhältnissen, bei 13000 Th. Wasser auf 1 Th. Brommetall entsteht nur Fünffach-Bromjod, JBr_5, und mit der Bildung dieser Verbindung tritt auch die ursprüngliche scharfe Reaction wieder ein, bei welcher die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffes plötzlich in Weifs übergeht. Man braucht daher die Brommetall enthaltenden Jodmetalllösungen nur mit so viel Wasser zu verdünnen, bis jener ursprüngliche scharfe Uebergang von Rosa in Weifs bemerkbar wird, dann der gröfseren Sicherheit wegen die Verdünnung noch um die Hälfte zu vermehren, und endlich die Titrirung wie oben angegeben auszuführen. Jod.

J. Schiel (1) beschreibt eine Vorrichtung zum Durchleiten von Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre vor und nach der Verbrennung bei Stickstoffbestimmungen nach dem Dumas'schen Verfahren. Es unterbleibt dann die Anwendung von zweifach-kohlens. Natron. Stickstoff.

G. Ville (2) beschreibt mehrere Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in salpeters. Salzen, welche darauf

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 221. — (2) Ausführl. nebst Zeichnungen der Apparate in Ann. ch. phys. [3] XLVI, 320; im Ausz. Compt. rend. XLI, 938. 987; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 128; J. pr. Chem. LXVIII, 184; Chem. Centr. 1856, 14; Bericht von Pelouze Compt. rend. XLII, 679; Dingl. pol. J. CXL, 303. Die im Jahresber. f. 1853, 650 besprochene Methode von M. Simpson zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen und unorganischen Verbindungen findet sich auch ausführlich nebst Zeichnungen in Ann. Ch. Pharm. XCV, 63.

Stickstoff. beruhen, dafs die Salpetersäure in Stickoxyd und letzteres sodann in Ammoniak oder in Stickgas übergeführt wird, deren Menge zu ermitteln ist. Die Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd wird durch Kochen der Lösung des salpeters. Salzes mit Eisenchlorür und freier Salzsäure ($NO_5 + 6\,FeCl + 3\,HCl = NO_2 + 3\,Fe_2Cl_3 + 3\,HO$) bewirkt; die Umwandlung des Stickoxyds in Ammoniak geschieht, indem man ersteres, mit einem Ueberschufs von Wasserstoff gemischt, über fast zum Glühen erhitzten Platinschwamm leitet ($NO_2 + 5\,H = NH_3 + 2\,HO$), oder indem man dasselbe mit einem Ueberschufs von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff gemengt über fast rothglühenden Natron-Kalk leitet ($NO_2 + 3\,HS + 2\,CaO = NH_3 + CaO, SO_3 + CaS_2$). Nach dem ersten Verfahren ist die Umwandlung in Ammoniak nur dann vollständig, wenn nur sehr geringe Mengen (nicht mehr als 8 Milligr. Stickstoff oder 0,05 Grm. Salpeter enthaltend) von salpeters. Salzen zu bestimmen sind; nach dem zweiten erhält man auch für gröfsere Mengen genaue Resultate. Nach einem dritten weniger expeditiven Verfahren wird das Stickoxyd durch Ueberleiten über schwach glühendes metallisches Kupfer in Stickgas verwandelt; es liefert den Stickstoffgehalt zu hoch, selbst wenn das Kupfer vorher längere Zeit in einem Strom Kohlensäure erhitzt wird, um die anhängende Luft zu verdrängen. — Zur Ausführung des zweiten Verfahrens hat man einen Wasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Apparat, eine mit Natronkalk gefüllte Verbrennungsröhre und zwei Kolben nöthig, von welchen der eine, zur Aufnahme der Mischung von Eisenchlorür und dem salpeters. Salze bestimmte, einerseits mit dem Wasserstoffapparat, anderseits mit dem zweiten Kolben communicirt, welcher etwa 200 bis 300 Grm. Quecksilber enthält, um den Gasstrom reguliren zu können. Dieser zweite Ballon steht aufserdem mit dem Schwefelwasserstoffapparat und mit der Verbrennungsröhre in Verbindung. Man beginnt den Versuch damit, dafs man in den ersten Kolben das Eisenchlorür,

Salzsäure und das salpeters. Salz bringt, die Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen umgiebt und nun den ganzen Apparat mit Wasserstoff füllt. Wenn aus der Verbrennungsröhre kein Wasserdampf mehr ausströmt, so legt man — bei fortdauernder aber verlangsamter Wasserstoffentwickelung — einen Kugelapparat mit titrirter Säure vor, erhitzt den Ballon mit den Salzen und entwickelt nun anderseits das Schwefelwasserstoffgas in der Art, dafs, wenn die Flüssigkeit im Ballon ins Sieden kommt, etwa 3 bis 4 Centim. des Natron-Kalks zersetzt sind. In diesem Moment wird das Zuströmen des Schwefelwasserstoffs so geregelt, dafs die Gasblasen sich in schnellem Strom folgen. Nach 10 Minuten langem Kochen stellt man die Schwefelwasserstoffentwickelung ein und leitet dann noch 4 bis 5 Minuten lang Wasserstoff durch den Apparat. Von dem Natron-Kalk müssen wenigstens 15 Centim. unzersetzt bleiben. Nach beendigter Operation titrirt man die in der Kugelröhre enthaltene Säure und erfährt so den Ammoniakgehalt. — Man nimmt zu jedem Versuch wenigstens 100 Grm. (bei Gegenwart von sehr viel organischer Materie, wie Melasse z. B., selbst 300 bis 400 Grm.) einer gesättigten Auflösung von Eisenchlorür, nebst 3 bis 4 Grm. concentrirter Salzsäure. Bei starkem Schäumen der organischen Materie, was namentlich eintritt, wenn das salpeters. Salz in trockenen unlöslichen Substanzen, einem Kraute z. B., enthalten ist, setzt man etwas Butter zu. Von Pflanzensubstanzen, Ackererde u. s. w., worin das salpeters. Salz zu bestimmen ist, erschöpft man 10 bis 100 Grm. mit kochendem Wasser und verfährt mit dem concentrirten Auszuge wie angegeben. Stickstoff.

Wittstein (1) beschreibt ein Verfahren zur Prüfung des Guano auf seinen Werth als Dünger. Die quantitative Bestimmung erstreckt sich auf den Gehalt an Wasser, organischer Materie, phosphors. Erden, Alkalisalze, Sand, Ammoniak. Bestimmung desselben im Guano.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 390.

Kalk. fällte und ausgewaschene oxals. Salz in einem Kohlensäureapparat mittelst sauren chroms. Kali's und Schwefelsäure entwickelt.

Untersuchung von Mergel. Scheibler hat nach einer Mittheilung von Werther (1) einen Apparat zur raschen Untersuchung von Mergelarten auf ihren Gehalt an kohlens. Kalk nach dem Princip construirt, ein aus einer Verbindung ausgeschiedenes Gas durch das von ihm verdrängte Volum Wasser zu messen. Die in einer Flasche aus einem bekannten Gewicht Mergel mittelst Salzsäure (die sich wie in einem gewöhnlichen Kohlensäurebestimmungsapparate in einem Röhrchen befindet) entwickelte Kohlensäure tritt in den oberen Theil eines mit Wasser (auf welchem zur Vermeidung der Absorption der Kohlensäure eine kleine Schicht Oel schwimmt) gefüllten Gefäfses und verdrängt daraus eine entsprechende Menge Wasser, das nach einiger Zeit in einem Mefscylinder gemessen wird, der nach dem Volum Kohlensäure calibrirt ist, welche eine bestimmte Menge reinen kohlens. Kalks in dem nämlichen Apparat entwickelt.

Untersuchung von Ackererde. L. E. Rivot (2) bespricht in einer ausführlichen Abhandlung die von ihm befolgten Methoden zur Untersuchung von Ackererden, der denselben zugeführten und in den Drainirröhren abfliefsenden Wasser, der Verbesserungsmittel des Bodens [Kalksteine, Aetzkalk, Mergel, Thon, Gyps, Aschen von Brennmaterialien und des an den Küsten der Normandie sich absetzenden, *tangues* genannten Seeschlamms (3)] und des Düngers. Wir müssen in Betreff der keinen Auszug gestattenden Einzelheiten, die auch keine wesentlich neuen Verfahrungsweisen zur Ermittelung oder Bestimmung der Bestandtheile obiger Substanzen enthalten, auf die Abhandlung verweisen.

(1) J. pr. Chem. LXV, 228. — (2) Ann. min. [5] VI, 235. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 793.

Scheidung alkalischer Erden.

H. Rose (1) empfiehlt das S. 273 ff. dieses Berichts besprochene verschiedene Verhalten der schwefels. alkalischen Erden gegen kohlens. Alkalien zur qualitativen und selbst quantitativen Trennung derselben. Läfst man sie im fein gepulverten Zustande etwa 12 Stunden mit einer Lösung von kohlens. Alkali, am besten von kohlens. Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so sind Strontian und Kalk in kohlens. Salze verwandelt, während der schwefels. Baryt nicht zersetzt wird. Man wascht die ungelösten Verbindungen mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist. In der Siedhitze und bei Anwendung von kohlens. Natron geschieht die Zersetzung schwieriger, auch läfst sich das schwefels. Natron nicht so leicht durch Auswaschen entfernen. In kürzerer Zeit (in etwa 10 Minuten) tritt die Zersetzung ein beim Kochen der schwefels. alkalischen Erden mit einer Lösung von 1 Th. kohlens. Kali und 3 Th. schwefels. Kali. Der ausgewaschene Rückstand hinterläfst bei der Behandlung mit Salzsäure schwefels. Baryt, während Chlorstrontium und Chlorcalcium sich auflösen. In der durch Verdampfen von der freien Salzsäure befreiten Flüssigkeit erkennt man den Strontian am besten durch Gypslösung, womit auch bei kleinen Mengen von Strontian stets nach einiger Zeit eine Fällung entsteht. Der Kalk läfst sich neben Strontian (und Baryt) nur unsicher erkennen. Durch eine Lösung von oxals. Baryt läfst sich Strontian und Kalk vom Baryt, aber nicht Strontian von Kalk unterscheiden, da die Löslichkeit der oxals. Salze der beiden letzteren nur wenig verschieden ist; durch eine Lösung von chroms. Strontian läfst sich wohl Baryt, aber durch chroms. Kalk nicht Strontian erkennen. Am besten eignet sich, nach H. Rose, zur Unterscheidung des Strontians und Kalks eine wässerige Auflösung von arseniger Säure, welche mit Kalk die schwerlöslichste, mit Strontian die löslichste Verbindung bildet. Baryt- und Stron-

(1) Pogg. Ann. XCV, 286. 299. 427.

Scheidung alkalischer Erden.

tianwasser werden durch arsenige Säure nicht gefällt, wohl aber Kalkwasser. In neutralen Lösungen von Chlorcalcium entsteht durch arsenige Säure erst auf Zusatz von Ammoniak und sogleich eine starke Fällung; mit Chlorbaryum tritt der Niederschlag erst nach 24 Stunden und mit Chlorstrontium gar nicht oder sehr unbedeutend ein. Will man Strontian neben Kalk erkennen, so theilt man die (in oben angeführter Weise erhaltene) Lösung beider Basen nach dem Verjagen der freien Säure in zwei ungleiche Theile. Den gröfseren Theil (etwa $\frac{3}{4}$ des Vol.) versetzt man mit Gypslösung, zur Erkennung des Strontians; den kleineren Theil vermischt man mit arseniger Säure, dann mit Ammoniak, zur Erkennung des Kalks. Da der arsenigs. Kalk selbst in arsenigs. Ammoniak löslich ist, so ist ein zu grofser Ueberschufs der arsenigen Säure zu vermeiden.

Zur quantitativen Trennung des Strontians vom Baryt, wenn sie als schwefels. Salze vorhanden sind, behandelt man dieselben am besten wiederholt mit einer Lösung von kohlens. Kali bei gewöhnlicher Temperatur. Der ausgewaschene Rückstand hinterläfst bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure nur den schwefels. Baryt. Statt des kohlens. Kali's läfst sich auch mit gleichem Vortheil kohlens. Ammoniak anwenden, nicht aber kohlens. Natron. — Bei Behandlung eines Gemenges von schwefels. Bleioxyd und schwefels. Baryt mit einer Lösung von kohlens. Kali bei gewöhnlicher Temperatur löst sich stets etwas Bleioxyd auf, während auch Bleioxyd im Rückstand bleibt. Mit kohlens. Ammoniak gelingt die Trennung besser, wiewohl ebenfalls nicht ganz genau.

Braunsteinprobe.

Fresenius (1) macht, wie auch schon früher de Vrij (2), darauf aufmerksam, welche Uebelstände bei einer Braunsteinprobe die unbestimmte Art des Trocknens nach sich ziehe; er räth, das Trocknen des Braunsteins mit der

(1) Dingl. pol. J. CXXXV, 277. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 965.

fein gepulverten Probe bei 100° mindestens 6 Stunden lang vorzunehmen. Erst bei 120° verliert indessen der Braunstein alles hygroscopische, aber noch kein chemisch gebundenes Wasser. Braunsteinprobe.

P. Hart (1) schmilzt zur Aufschliefsung von Chromerzen behufs der Analyse dieselben mit dem 7- bis 8fachen Gewicht entwässertem Borax ½ Stunde lang in der Hellrothglühhitze und unter Umrühren mit einem Platindraht, fügt sodann trockenes kohlens. Natron, so lange Aufbrausen erfolgt, und zuletzt etwa das dreifache Gewicht des Erzes einer Mischung von Salpeter und kohlens. Natron zu, wo nach 5 Minuten die Oxydation vollendet ist. Aus der Masse läfst sich die Chromsäure mit Wasser völlig ausziehen und nach einer der gebräuchlichen Methoden bestimmen. Analyse der Chromerze.

H. Hirzel (2) schmilzt zur quantitativen Bestimmung der Wolframsäure die in Wasser unlösliche Verbindung mit 4 bis 5 Th. kohlens. Natron-Kali bis zum ruhigen Fliefsen, behandelt mit Wasser, versetzt das durch Verdampfen eingeengte Filtrat bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure und dann sogleich mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Nach 24stündigem Digeriren wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und geglüht. Nach 3- bis 4maligem Behandeln der rückständigen Wolframsäure mit etwas Königswasser und Glühen ist dieselbe rein. Ein etwaiger Titan- oder Kieselsäuregehalt derselben bleibt beim Digeriren mit kohlens. Natron ungelöst. Wolframsäure.

Da die arsenige Säure durch saures chroms. Kali und Schwefelsäure in Arsensäure verwandelt wird, so schlägt Vohl (3) vor, dieselbe nach dem Princip zu bestimmen, welches er für die Ermittelung des Eisens in einem Eisenoxydulsalz in Anwendung gebracht haben will (vgl. S. 804). Arsen.

(1) Chem. Gaz. 1855, 458; J. pr. Chem. LXVII, 320. — (2) Zeitschr. Pharm. 1855, 69; Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 285. — (3) In der S. 770 angef. Abhandl.

Arsen. O. Henry (1) schlägt vor, zur Bestimmung des Arsens in Mineralquellen den Arsenwasserstoff in concentrirte Salpetersäure zu leiten und die gebildete Arsensäure entweder unmittelbar nach dem Verdampfen zu wägen, oder volumetrisch mittelst salpeters. Silberoxyds zu ermitteln.

Ueber volumetrische Bestimmung des Arsens vgl. auch S. 765.

Eisen. Zur Bestimmung des Eisens in einem Oxydulsalz schlägt H. Vohl (2) vor, dasselbe mit einer bekannten, im Ueberschufs vorhandenen Menge sauren chroms. Kali's und etwas Schwefelsäure zu erhitzen und die vorher mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit in einem Kohlensäureapparat mit oxals. Natron und Schwefelsäure (bei Gegenwart von Chlor auch mit Quecksilberoxyd) zusammenzubringen. Die noch vorhandene Chromsäure entwickelt jetzt eine kleinere Menge Kohlensäure, als die zugesetzte Menge geliefert haben würde. Aus der Differenz soll man die zur Oxydation verbrauchte Chromsäure und daraus das Eisen berechnen.

Luck (3) glaubt zur volumetrischen Bestimmung des Eisens statt des übermangans. Kali's eine titrirte Lösung von chlors. Kali mit Vortheil anwenden zu können. Die Lösung soll in die zum Sieden erhitzte und mit freier Salzsäure vermischte, das Eisen als Oxydul enthaltende Flüssigkeit eingetröpfelt werden, bis Ferridcyankalium keine blaue Fällung mehr erzeugt.

Ueber volumetrische Bestimmung des Eisens vgl. auch S. 763 u. 767.

Trennung von Eisenoxyd und Thonerde. R. Richter (4) empfiehlt zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde folgendes Verfahren. Das durch Ammoniak gefällte Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, welches Manganoxyd, Kalk und Magnesia enthalten kann,

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 33. — (2) In der S. 770 angef. Abhandl. — (3) Jahrb. pr. Pharm. III, 70. — (4) J. pr. Chem. LXIV, 378.

wird nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen. Man schmilzt nun das nicht weiter zu pulvernde Gemenge mit dem zehnfachen Gewicht wasserfreien kohlens. Natrons über der Plattner'schen Spinne, bis keine Zersetzung des kohlens. Natrons mehr bemerkt wird, wozu mindestens ¾ Stunden Zeit erforderlich sind. Mit einer gewöhnlichen Spirituslampe erfolgt nur unvollständige Zersetzung. Durch Schmelzen des Niederschlags mit kohlens. Natron hat sich in Wasser lösliches Thonerde-Natron, mangans. Natron und unlösliches Eisenoxyd, kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia gebildet. Die geschmolzene Masse wird nun in einer Silberschale mit wenig Aetzkali befeuchtet, um die zersetzende Wirkung der Kohlensäure der Luft auf das Natronaluminat zu verhindern, und mit Wasser erhitzt, indem man einen etwaigen Mangangehalt der Lösung durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol ausfällt. Der unlösliche Theil wird (anfangs mit kalihaltigem Wasser) ausgewaschen, sodann in Salzsäure gelöst (zur Reduction von allem Manganoxyd unter Zufügen von etwas Alkohol) und die mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Durch Erhitzen der mit essigs. Ammoniak vermischten Flüssigkeit fällt alles Eisenoxyd als basisches Salz nieder. Die Ausfällung des Mangans aus dem Filtrat geschieht aus neutraler oder schwach saurer Lösung mittelst Schwefelammonium, da aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit die Ausscheidung nur unvollkommen stattfindet. Die Lösung des Natronaluminats wird mit Salzsäure schwach übersättigt und die Thonerde durch Schwefelammonium ausgefällt.

Trennung von Eisenoxyd und Thonerde.

J. Weeren (1), dessen indirectes Verfahren zur Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde wir im vorigen Jahresberichte (f. 1854, 733) mitgetheilt haben, trennt jetzt Eisenoxyd und Thonerde direct in folgender Weise. Die

(1) Pogg. Ann. XCV, 397; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 651.

Trennung von Eisenoxyd und Thonerde.

beide Basen enthaltende Flüssigkeit wird mit so viel Weinsäure versetzt, dafs nach dem Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Man fällt nun das Eisen in einem verschliefsbaren Gefäfse mit Schwefelammonium aus, wascht das Schwefeleisen zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter bei Luftabschlufs (mittelst einer von Weeren beschriebenen einfachen Vorrichtung) aus, und bestimmt dann das Eisen wie gewöhnlich als Oxyd. Die die Thonerde enthaltende Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur völligen Verbrennung der Kohle geglüht. Oder man behandelt die Kohle mit Salzsäure und fällt aus dem Filtrat die Thonerde mit Schwefelammonium.

Trennung von Nickel und Eisen.

Ph. Schwarzenberg (1) beschreibt das nachstehende, etwas abgeänderte Herrschel'sche Verfahren zur Trennung von Nickeloxydul und Eisenoxyd, nach welchem er bessere Resultate erhielt, als bei Anwendung von kohlens. Baryt, durch welchen selbst bei Vermeidung aller Erwärmung stets etwas Nickeloxydul mit dem Eisenoxyd ausgefällt wurde, wenn die Flüssigkeit nicht eine hinreichende Menge Salmiak enthielt. — Die Eisenchlorid und Nickelchlorür enthaltende Flüssigkeit wird mit so viel Salmiak versetzt, dafs derselbe auf 1 Th. Nickeloxydul mindestens 20 Th. beträgt, und sodann kohlens. Ammoniak in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und verdünnt, so lange zugesetzt, als das niederfallende Eisenoxyd sich wieder löst. Bei richtig getroffenem Zusatz hat die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren, ohne dafs jedoch ein Niederschlag in derselben zu unterscheiden ist. Man erhitzt nun langsam bis zum Sieden, das man nach dem Entweichen der Kohlensäure noch kurze Zeit unterhält. Das Eisenoxyd fällt als basisches Salz nieder, welches sich, wenn die

(1) Aus der S. 341 angef. Schrift in Ann. Ch. Pharm. XCVII, 216; Chem. Centr. 1856, 306; J. pr. Chem. LXVIII, 186.

Lösung nicht zu concentrirt war, rasch zu Boden setzt. Man fügt nun noch etwas Ammoniak zu, um das basische Salz in Eisenoxydhydrat überzuführen, und filtrirt. War die Flüssigkeit zu concentrirt, so kann selbst bei genügendem Zusatz von kohlens. Ammoniak noch etwas Eisen in Lösung bleiben. Enthält die Lösung im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd, so tritt diefs nicht ein. Enthält die Flüssigkeit erhebliche Mengen von Schwefelsäure, so fällt beim Sättigen mit kohlens. Ammoniak und bevor die richtige Menge zugefügt ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein basisches Eisenoxydsalz nieder, weshalb sich der richtige Sättigungspunct nicht genau beobachten lasse. Schwarzenberg räth in diesem Falle, die Schwefelsäure durch eine genau ausreichende Menge Chlorbaryum auszufällen, oder das zuerst durch Ammoniak ausgefällte Eisenoxyd in Salzsäure zu lösen und auf die angegebene Weise von dem beigemengten Nickel zu trennen. — Die Anwendung von essigs. Ammoniak mit der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit beim Sieden schwach sauer bleibt, macht diese Umwege unnöthig. Trennung von Nickel und Eisen.

T. H. Henry (1) giebt an, dafs man zur Trennung des Nickels von Kobalt, nach dem Verfahren von Liebig (2), statt Blausäure und Kalilauge mit gleichem Erfolg käufliches Cyankalium anwenden könne, welches man einige Minuten mit Kohle geschmolzen und dann in kaltem Wasser gelöst habe. Bei der Trennung derselben Metalle nach der Methode von H. Rose (3) läfst sich, nach Henry, statt des Chlors auch Brom anwenden; in wenigen Stunden werde bei einer Temperatur von 50° das Nickel vollkommen kobaltfrei ausgefällt, ohne dafs es nöthig sei, die Flüssigkeit so stark zu verdünnen, als es von Rose vorgeschrieben ist. Trennung von Nickel und Kobalt.

(1) Chem. Gaz. 1855, 237; J. pr. Chem. LXVII, 62. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 971; f. 1853, 674. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 973.

Kobalt.

A. Stromeyer (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Anwendbarkeit des von Fischer entdeckten und von Stromeyer (vgl. S. 409 f.) analysirten salpetrigs. Kobaltoxyd-Kalis, Co_2O_3, $2NO_3 + 3(KO, NO_3) + 2HO$, zur Trennung des Kobalts von anderen Metalloxyden, worüber schon im vorhergehenden Jahresbericht (f. 1854, 736) Mittheilungen gemacht worden sind. Das Salz ist in reinem Wasser etwas auflöslich, so dafs das Waschwasser mit der zuerst abgelaufenen Flüssigkeit sich trübt; dagegen ist es in concentrirteren Lösungen von Kalisalzen selbst beim Kochen ganz unlöslich. Da es auch in Alkohol von 80 pC. unlöslich ist, so kann man zuerst mit einer Lösung von essigs. Kali auswaschen, und dieses dann mit Alkohol entfernen. Um das Salz bei Gegenwart anderer Metalloxyde vollkommen und von constanter Zusammensetzung (so dafs es also zur Bestimmung des Kobaltgehaltes dienen kann) auszufällen, räth Stromeyer, nur so viel Wasser anzuwenden, dafs auf 1 Kobaltoxydul nur etwa 300 Wasser kommen, da bei grofser Verdünnung der Niederschlag sich zu langsam bilde und fest an die Glaswände ansetze; dann wird eine etwas concentrirte Lösung von salpetrigs. Kali (über dessen Bereitung vgl. S. 334) zugefügt und etwas mehr Essigsäure, als nöthig ist, um etwa niedergefallene kohlens. Salze wieder zu lösen. Das Becherglas wird mit einer concaven Glasplatte bedeckt 12 oder 24 Stunden stehen gelassen, worauf filtrirt und, wie schon angegeben, zuerst mit essigs. Kali, dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Die Trennung gelang genau in solchen Lösungen, welche neben Kobalt noch Nickel-, Mangan-, Eisen-, Zinkoxyd, Thonerde, Magnesia, Kalk oder Chromoxyd enthielt; in Lösungen, welche durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthält, ist es zweckmäfsig, dieselben zuerst zu entfernen; einen Arsengehalt fällt man am besten mit Eisenoxyd aus. Stromeyer überzeugte sich, dafs

(1) In der S. 409 angef. Abhandl.

der Kobaltgehalt von Kobalterzen annähernd nach diesem Verfahren gefunden werden kann.

Kupfer.

C. Mohr (1) hat bei Gelegenheit der von ihm empfohlenen volumetrischen Kupferbestimmung (2) angegeben, dafs eine von B. Kerl (3) bei den Kupferhütten des Oberharzes eingeführte gewichtsanalytische Kupferprobe — welche darauf beruht, dafs das durch metallisches Eisen ausgeschiedene Kupfer dem Gewichte nach bestimmt wird — zwar den Vortheil habe, dafs sie auf eine gröfsere Reihe von Verbindungen und Legirungen anwendbar sei, aber auch in dem schwierigen Trennen des Kupfers vom Eisen und in der grofsen Oxydirbarkeit desselben einen nicht geringen Nachtheil zeige. — Streng (4) bestreitet diesen Einwurf von C. Mohr, sofern die Genauigkeit des Kerl'schen Verfahrens durch viele Versuche bestätigt und dieselbe noch unbedingt anwendbar sei, wenn neben Kupfer noch Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Blei und Silber vorhanden sind; sie lasse sich selbst mit den neuerdings von Kerl (5) beschriebenen Modificationen bei Gegenwart von Antimon, Arsen, Wismuth und Zinn anwenden. — F. Mohr (6) modificirt nun dieses Verfahren von Kerl in der Art, dafs er das zur Fällung des Kupfers dienende Eisen durch Zink ersetzt. Die gelöste Kupferverbindung, deren etwaiger Salpetersäuregehalt vorher zerstört werden mufs, wird bei Gegenwart von freier Salzsäure in einem kleinen Porcellantiegel, der mit einem Uhrglas bedeckt ist, mit Stückchen von destillirtem Zink behandelt, bis eine Probe der überstehenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt wird. Nachdem alles Zink gelöst ist, zieht man die ganz klare und farblose Flüssigkeit von dem rein rothen Kupferschwamm ab, wascht letzteren zuerst mit salz-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 97. — (2) Jahresber. f. 1854, 737. — (3) Berg- und hüttenmänn. Zeitung, 1854, Nr. 5; Dingl. pol. J. CXXXI, 284. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 506. — (5) Berg- und hüttenmänn. Zeitung, 1855, Nr. 5. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 215.

säurehaltigem, dann mit reinem Wasser, und wiegt das Kupfer.

Analyse von Messing und Bronze.

Zur Analyse von Bronze und Messing (Silicium, Zinn, Zink, Eisen, Kupfer, Blei enthaltend) befolgt H. Sainte-Claire Deville (1) das nachstehende Verfahren. Etwa 5 Grm. der Legirung werden in einem Kolben in Salpetersäure gelöst, die Lösung 20 Minuten lang gekocht, mit dem 2- bis 3fachen Vol. Wasser verdünnt und nochmals die gleiche Zeit gekocht, um das Zinnoxyd und die Kieselsäure in der Salpetersäure ganz unlöslich zu machen. Man filtrirt nun, wägt das (bisweilen durch Spuren von Gold röthlich gefärbte) Zinnoxyd, reducirt es in einem Strom von Wasserstoffgas und behandelt mit Salzsäure, wo die Kieselsäure zurückbleibt. Die salpeters. Lösung wird in einer Porcellan- oder Platinschale verdampft, die rückständigen Oxyde schwach geglüht, zerrieben und etwa 2 Grm. davon in einem Platin- oder Porcellanschiffchen in eine enge, etwa 15 Centim. lange Glasröhre gebracht, die an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen, am anderen Ende mit einem Kork verschlossen ist. Schiffchen, Röhre und Kork sind vorher tarirt; die Wägung der Oxyde wird vorgenommen, nachdem sie in einem trockenen Luftstrom in dem Apparat zum dunkelen Rothglühen erhitzt waren. Sodann leitet man unter Erhitzen mit einer einfachen Spirituslampe so lange einen Strom Wasserstoffgas darüber, als der Apparat noch an Gewicht abnimmt. Die Röhre enthält alsdann das Zink als Oxyd, das Kupfer, Blei und Eisen im metallischen Zustande. Schon aus der Farbe des Gemenges läfst sich die Beendigung der Reduction erkennen. Aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich der Sauerstoff der drei Oxyde, und wenn Blei und Eisen in zu geringer Menge vorhanden waren, so erhält man (wie bei der approximativen Analyse des Messings) durch Multipli-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 473; Dingl. pol. J. CXXXVI, 365; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 426; Chem. Gaz. 1855, 294.

cation des Verlustes mit 5 den Kupfergehalt. Man vermischt nun über schwefels. Ammoniak destillirte Schwefelsäure (in einer Menge etwa, die hinreichend wäre, doppelt soviel Eisen und Zink zu lösen, als die Legirung enthält) mit 200 bis 300 CC. Wasser, erhitzt die verdünnte Säure zum Sieden, bis alle Luft ausgetrieben ist, und läfst sie in einem fast ganz damit erfüllten und gut verschliefsbaren Kolben erkalten. Bringt man nun das die reducirten Metalle und das Zinkoxyd enthaltende Schiffchen in die Säure, so lösen sich Zink und Eisen auf, das Blei und Kupfer nicht. Man decantirt, wascht die Metalle mit gekochtem Wasser aus (wo sich bei Luftzutritt eine Spur Kupfer lösen kann, die man durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser ausfällt), verdampft die Lösung und wägt den auf etwa 400° erhitzten Rückstand, aus dem sich, wenn kein Eisen vorhanden ist, unmittelbar die Menge des Zinks berechnen läfst. Zur Trennung des Eisens vom Zink glüht man die schwefels. Salze in der Muffel, wägt die gebildeten Oxyde, befeuchtet sie mit concentrirter Salpetersäure bis zur völligen Lösung des Zinks, verdampft zur Trockene und erhitzt auf dem Sandbade, bis das salpeters. Eisenoxyd zersetzt ist; durch Behandlung mit salpeters. Ammoniak, dem man einige Tropfen Ammoniak zufügt, trennt man das Zink vom Eisenoxyd; letzteres wird gewogen. Das Gemenge von Kupfer und Blei löst man in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdampft zur Trockene und erhitzt auf 400°. Der Rückstand wird gewogen, das schwefels. Kupferoxyd von dem schwefels. Bleioxyd durch Wasser getrennt und letzteres ebenfalls gewogen.

Analyse von Messing und Bronze.

Hautefeuille (1) löst 1 Grm. der Legirung in Salpetersäure auf, verdampft und behandelt mit ammoniakhaltigem Wasser, wodurch ein etwaiger Gehalt von Zinn, Blei, Antimon und Eisen abgeschieden wird. Die Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure übersättigt und mit einer

(1) Compt. rend. XL, 187.

Analyse von Messing und Bronze. Platte von reinem Blei 2 Stunden lang sehr nahe auf den Siedepunct erhitzt, wodurch das Kupfer, unter Entfärbung der Flüssigkeit, im metallischen Zustande ausgefällt wird. Es wird abfiltrirt, getrocknet und nach der Verwandlung in Oxyd gewogen. (Einen Rückhalt desselben an Blei oder Antimon trennt man durch Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak; einen etwaigen Gehalt an Arsen soll man, vor der Behandlung mit Essigsäure und Blei, durch ein bekanntes Gewicht von Bleioxyd entfernen.) Aus der kupferfreien Lösung wird das aufgelöste Blei durch Schwefelsäure gefällt, das Filtrat stark verdampft und mit überschüssigem Ammoniak die letzten Spuren von Blei entfernt. Enthält die Flüssigkeit, was an ihrer bläulichen Farbe erkannt wird, noch etwas Kupfer, so ist dieses nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff auszufällen und das ausgewaschene Schwefelkupfer, nach seiner Verwandlung in Oxyd, der Hauptmenge zuzufügen. Die nur Zinkoxyd und Ammoniaksalze enthaltende Flüssigkeit wird mit kohlens. Natron zur Trockene verdampft und aus der Lösung in Wasser, unter Zusatz von etwas kohlens. Natron, das Oxyd in der Siedehitze ausgefällt. — Dieses Verfahren hat sicher nur den Vortheil vor den bekannten, dafs es neu ist.

Quecksilber. H. Vohl (1) schlägt nachstehendes Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers vor, welches von der Thatsache ausgeht, dafs Quecksilberchlorid und Chlorsilber durch Behandlung mit Schwefelsäure bei 100° nicht zersetzt werden, während alle übrigen Chlormetalle in schwefels. Salze verwandelt werden. Man löst die Substanz in Königswasser, verdampft die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure wiederholt zur Trockne, löst sodann in Wasser und versetzt das Filtrat mit essigs. Natron (bei einer etwaigen Ausfällung von Chlorsilber soll dieses vorher abfiltrirt werden). Das Filtrat fällt man nun mit salpeters. Silberoxyd

(1) In der S. 770 angef. Abhandl.

und berechnet aus dem Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers die äquivalente Menge von Quecksilber.

Silber.

A. Levol (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Silberprobe auf nassem Wege in dem Falle Schwierigkeiten entstehen, wenn die Legirung, wie es häufig vorkomme, neben Gold auch Zinn enthalte. Es bilde sich dann bei der Behandlung mit Salpetersäure Goldpurpur, der nicht blofs das Erkennen der vollkommenen Fällung des Silbers, sondern auch die rasche Abscheidung des Chlorsilbers sehr beeinträchtige. Die Probirer ziehen in einem solchen Fall die Cupellirung vor. Levol empfiehlt nun, um diese Schwierigkeit, so wie auch den Einflufs, welchen die Anwesenheit von Schwefel hat, zu umgehen, die zu prüfende Legirung mit etwa 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure einige Minuten zu kochen und nach theilweisem Erkalten mit der Lösung wie gewöhnlich zu verfahren.

Chlorsilber als Löthrohr-Reagens.

Nach Versuchen von H. Gericke (2), bezüglich deren Einzelheiten wir auf die Abhandlung verweisen, läfst sich bei Löthrohrversuchen, um aus der Färbung der Flamme einen Körper nachzuweisen, in vielen Fällen die Salzsäure durch Chlorsilber mit Vortheil ersetzen, da dieses in hoher Temperatur nur allmälig zersetzt wird. Sowohl die Intensität der Flammenfärbung, wie auch ihre Dauer, wird gesteigert bei Kali-, Kalk-, besonders aber bei Baryt- oder Strontianverbindungen, wenn man dieselben mit Chlorsilber gemengt am Zweckmäfsigsten auf einem Eisendraht mittelst des Löthrohres erhitzt. Die geringste Menge Kupfer läfst sich, in einer Legirung z. B., an der blauen Färbung der Flamme noch erkennen. Auch beim Molybdän, dem Arsen, Blei und Antimon wird die Intensität der Flammenfärbung durch Chlorsilber erhöht. — W. Wicke (3) bestätigt die Empfindlichkeit dieser Reaction in Betreff des Kupfers.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 347; Dingl. pol. J. CXXXVII, 441; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 382. — (2) Pharm. Centr. 1855, 195. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 89.

Analyse der Platinerzel

Claus (1) theilt folgende Methode zur quantitativen Analyse von Platinerzen mit, welche sich einerseits auf die Unlöslichkeit des Platinchlorid-Chlorammoniums, so wie der ähnlichen Salze des Iridiums, Osmiums und Rutheniums, ferner des Rutheniumsesquichlorür-Chlorammoniums in Salmiaklösung, andererseits auf die Löslichkeit des Ammoniumiridiumsesquichlorürs und des entsprechenden Rhodiumsalzes in Salmiaklösung, und endlich auf die Ueberführbarkeit des Ammoniumiridiumchlorids in Ammoniumiridiumsesquichlorür durch Schwefelwasserstoff gründet. Er hält es für vortheilhaft, gröfsere Mengen des Platinerzes, 10 Grm. z. B., zur Analyse anzuwenden. Das gereinigte und ausgelesene Erz wird ganz in der von Berzelius beschriebenen Weise in Königswasser aufgelöst und im Destillate das Osmium bestimmt. Die von dem unlöslichen Theil getrennte Lösung des Erzes wird im Wasserbad zur Trockene verdampft und dann einige Zeit im Sandbad auf 140 bis 150° erhitzt, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln. Man löst nun in Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt mit concentrirter Salmiaklösung und wascht den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum zuerst mit verdünnter Salmiaklösung, dann mit 80procentigem Weingeist aus. Das getrocknete Doppelsalz wird nun gewogen, sein Metallgehalt bestimmt und das reducirte Metall nochmals in Königswasser gelöst, dem man einen Ueberschufs an Salpetersäure zugefügt hat. Der hierbei unlösliche Theil wird abfiltrirt, ausgewaschen, nach der Reduction im Wasserstoffstrom gewogen und als Iridium in Rechnung gebracht. Die Mutterlauge, aus welcher der Platinsalmiak gefällt wurde, wird sammt dem Waschwasser mit Chlorgas behandelt, bis sie die braunrothe Farbe des Iridiumchlorids angenommen hat, sodann im Wasserbad vollkommen zur Trockene verdampft und die zerriebene Salzmasse mit Alkohol von 80 pC. behandelt, bis er vollkommen farblos

(1) In der S. 428 angeführten Schrift, 55.

abläuft. Diese Lösung enthält alles Eisen und Kupfer, die auf gewöhnliche Weise bestimmt werden; von Platinmetallen ist kaum eine Spur vorhanden. Das unlösliche Salz, welches nun mit Ausnahme des Osmiums alle Platinmetalle enthält, von dem Ruthenium jedoch nur eine unbestimmbare Menge, wird mit verdünnter Salmiaklösung so lange ausgewaschen, bis die anfänglich rothe Lösung farblos abläuft. Diese Lösung enthält alles Rhodium und Palladium des Salzgemenges; sie wird eingetrocknet, im bedeckten Platintiegel vorsichtig geglüht, sodann im Wasserstoffstrom reducirt. Die gewogenen beiden Metalle werden nun mit Königswasser behandelt, die alles Palladium mit etwas Rhodium enthaltende Lösung fast zur Trockene verdampft, mit einem Tropfen Natronlauge versetzt, mit Cyanquecksilber gefällt und der Niederschlag, nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen, mit Wasserstoff reducirt und als Palladium gewogen. Die Menge desselben, von dem Gewicht der beiden Metalle abgezogen, giebt das Gewicht des Rhodiums. — Der das Iridium und Platin enthaltende Theil des unlöslichen Salzes wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, als nöthig ist, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln. Die stark verdampfte, jedoch nicht filtrirte Flüssigkeit wird nun mit concentrirter Salmiaklösung versetzt, wodurch alles Platin gefällt und das Iridium gelöst bleibt. Man filtrirt ab, wascht den Niederschlag mit concentrirter Salmiaklösung aus, verdampft das Filtrat zur Trockene, glüht das Salz vorsichtig und wiegt das Iridium nach der Reduction im Wasserstoffstrom. Das Platinsalz wird ebenfalls geglüht und die Menge des Metalls der zuerst erhaltenen hinzugerechnet. — Zur Vermeidung gröfserer Verluste ist es gut, das viel Salmiak enthaltende Salzgemenge in Papier eingewickelt und möglichst vorsichtig zu glühen. — Für die Darstellung der Platinmetalle in gröfserem Mafsstabe räth Claus, in derselben Weise wie für die quantitative Analyse angegeben zu verfahren; namentlich solle man

Analyse der Platinerze.

Analyse der Platinerze. vermeiden, die nach der Abscheidung des Platins mit Salmiak in der Mutterlauge noch enthaltenen Platinmetalle mit Zink zu fällen. — Zur Analyse der Platinrückstände schliefst Claus dieselben, nach Wöhler's Verfahren, dreimal durch schwaches Glühen mit feuchtem Chlorgas auf, wobei das meiste Osmium in die Wasser enthaltende Vorlage übergeht. Die gesammten Lösungen, welche neben viel Kochsalz alle Platinmetalle, aber wenig Palladium, nebst viel Eisen und Kupfer enthalten, werden stark eingeengt und mit Chlor behandelt, um das vorhandene Iridiumsesquichlorür in Chlorid zu verwandeln. Man vermischt nun mit concentrirter Salmiaklösung, wo nach einiger Zeit alles Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium herausfällt, während Rhodium, Palladium, Eisen und Kupfer gelöst bleiben. Der Niederschlag wird mit Salmiakwasser gewaschen, sodann in siedendem Wasser gelöst, einige Zeit im Kochen erhalten und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch Osmium und Ruthenium gefällt und nach der von Claus früher angegebenen Methode getrennt werden. Die das Platin und Iridium enthaltende Lösung wird zur Trennung beider Metalle wie oben (bei der Analyse der Platinerze) angegeben behandelt. — Die geringe Menge von Rhodium und Palladium in der vom Salmiakniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist schwer zu bestimmen; man fällt sie am besten mit ameisens. Natron aus und bestimmt im Filtrat Eisen und Kupfer. Diese Methode der Analyse von Platinrückständen ist nach Claus vorzugsweise anwendbar auf den in Königswasser unlöslichen Theil der Platinerze, weniger auf den an Rhodium reicheren Theil, welcher durch Fällung der Mutterlauge der Platinerzlösungen mit Eisen gewonnen wird.

Zur quantitativen Bestimmung der Metalle in den Doppelcyanüren der Platinmetalle mit Alkalimetallen hat Claus (1) es vortheilhaft gefunden, 1 Th. des Salzes mit

(1) In der S. 428 angef. Schrift, 95.

4 Th. salpeters. Quecksilberoxydul gemengt portionenweise im bedeckten Platintiegel zu erhitzen. Die Masse verpufft schwach und im Rückstand läfst sich, nach der Verflüchtigung des Quecksilberoxyds, das Platinmetall wie das Alkali leicht bestimmen.

J. W. Slater (1) empfiehlt zur Erleichterung des Einäscherns organischer Substanzen, dieselben mit einem bekannten Gewicht reinen und feingepulverten Baryumhyperoxyds zu mischen. Aschenanalyse.

J. Tipp (2) findet, dafs das von Robertson (3) empfohlene Verfahren zur Feststellung des Gehalts der officinellen Blausäure mittelst Jodtinctur zu unrichtigen Resultaten führe. Blausäure u. a. Cyanverbindungen.

C. Mohr (4) hat eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Blausäure und der Cyanalkalimetalle beschrieben, welche sich darauf gründet, dafs eine mit Ammoniak versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit auf tropfenweisen Zusatz einer Auflösung eines Kupferoxydsalzes eine tief lasurblaue Färbung zeigt, welche anfangs augenblicklich, später langsamer, dann nicht mehr erscheint, was die Beendigung der Reaction andeute. Nach der Annahme von Mohr zersetzt sich hierbei das Cyanammonium mit dem Kupferoxyd nach der Gleichung : $2\ CyNH_4 + CuO = CyCu + CyNH_4 + NH_4O$ zu Kupfercyanid-Cyanammonium und Ammoniumoxyd, und je 1 Aeq. des zugefügten Kupfersalzes entspräche 2 Aeq. Cyan. Die von Mohr nach diesem Princip mit Blausäure, deren Gehalt vergleichend nach Liebig's Verfahren ermittelt wurde, angestellten Versuche gaben auch übereinstimmende Zahlen. Zur Ermittelung des Cyangehalts von Cyanmetallen empfiehlt Mohr (5), aus den-

(1) Chem. Gaz. 1855, 58; J. pr. Chem. LXV, 253. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 70. — (3) Jahresber. f. 1853, 681. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 198; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 129; Pharm. Centr. 1855, 409; Chem. Gaz. 1855, 248. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 110; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 463.

Blausäure u. a. Cyanverbindungen.

selben den ganzen Cyangehalt in der Form von Blausäure in der Art abzudestilliren, dafs die die Cyanverbindung zersetzende Salzsäure nie im Ueberschufs zugegen sei, was durch tropfenweises Zufliefsenlassen derselben erreicht werden kann. — Liebig (1) zeigte indefs, dafs die durch Zufügen von Kupferoxydsalz zur ammoniakalischen Blausäure erhaltene Lösung nicht, wie die Methode voraussetzt, Kupfercyanid, CuCy, sondern Kupfercyanür, Cu_2Cy, enthalte, und dafs die austretende Hälfte des Cyans mit dem Ammoniak sich in Harnstoff und Oxalsäure zerlege, jedoch ohne Bildung von Azulmsäure. Liebig fand weiter, dafs die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge von Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern sich mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Verglichen mit der Titrirmethode mittelst salpeters. Silberoxyd wurde stets mehr Blausäure gefunden, als wirklich vorhanden war.

Prüfung des Blutlaugensalzes.

J. W. Slater (2) empfiehlt zur volumetrischen Ermittelung des Werths von käuflichem gelbem Blutlaugensalz, eine erhitzte Lösung desselben mit einer (auf reines Blutlaugensalz titrirten und aus krystallisirtem Salz bereiteten) Auflösung von übermangans. Kali zu versetzen, so lange die einfallenden Tropfen noch eine meergrüne Färbung hervorrufen.

Bestimmung des Zuckers.

Bödeker (3) macht auf einige Fehlerquellen der volumetrischen Bestimmung des Zuckers mittelst alkalischer Kupferoxydlösung aufmerksam. Er räth, den käuflichen Kupfervitriol zur Entfernung von darin enthaltenem schwefels. Eisenoxydul durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser, nach vorheriger Behandlung des

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 118; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 463; Pharm. Centr. 1855, 559. — (2) Chem. Gaz. 1855, 460; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 421; J. pr. Chem. LXVII, 319. — (3) Aus Henle's und Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Med. VI, 2, 1855 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXVIII, 156.

Salzes mit Salpetersäure, zu reinigen. Da sowohl die käufliche Weinsäure, als auch das neutrale oder saure weins. Kali häufig für sich schon beim Kochen mit der alkalischen Kupferoxydlösung Kupferoxydul absetzen, so empfiehlt Bödeker die Anwendung des durch Umkrystallisiren gereinigten *Tartarus natronatus,* der diese Eigenschaft nicht besitze. 34,65 Grm. des Kupfervitriols in 200 CC. Wasser gelöst und 173 Grm. *Tartarus natronatus* in 480 CC. Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gew. gelöst geben, mit einander gemischt und auf 1 Liter verdünnt, eine tadellose Probeflüssigkeit. Da auch die beste Probelösung bei langem Kochen stets rothbraune Flocken abscheide, insbesondere wenn die Wärmequelle auf die unvollkommen benetzten Gefäfswände einwirke, so sei es zweckmäfsig, durch einen Tastversuch die ungefähre Zucker- resp. Flüssigkeitsmenge zu ermitteln, welche zur Reduction nothwendig ist, um bei dem zweiten genaueren Versuch das Kochen abkürzen zu können. Die Flüssigkeit ist in einer nicht zu flachen Schale, auf einer kleinen Flamme, oder auf einem Sandbad zu erhitzen. — Durch Behandlung von Chondrigen mit Säuren in der Siedehitze entsteht eine auf das Kupferoxyd reducirend wirkende Substanz; auch das Leucin hat diese Eigenschaft. Nur beim Blut ist diefs von Bedeutung, nicht aber beim Harn, hydropischen Transsudaten, oder der Milch. 0,180 Grm. Traubenzucker reduciren nach Bödeker 36,1 CC. Kupferlösung = 0,397 Grm. Kupferoxyd, dieselbe Quantität Milchzucker reducirt aber nur 27 CC. Lösung = 0,298 Kupferoxyd; 3 Gewichtstheile Traubenzucker reduciren demnach eben so viel Kupferoxyd zu Oxydul, wie 4 Gewichtstheile Milchzucker. Sowohl Rigaud wie Städeler und Krause (1) haben das Verhältnifs von Traubenzucker zu Milchzucker in dieser Beziehung wie 3,5 : 5 gefunden. Nach Bödeker reduciren 180 Milchzucker

Bestimmung des Zuckers.

(1) Jahresber. f. 1854, 746.

Bestimmung des Zuckers. nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (nicht aber mit Essigsäure) ebenfalls 36,1 CC. Kupferlösung.

Wicke und Listing (1) haben vergleichende Versuche angestellt über die Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn durch die optische Probe, durch Gährung und mittelst alkalischer Kupferoxydlösung. Zuerst schien die Bestimmung des Zuckers aus der Ermittelung, wieviel Kohlensäure bei der Gährung weggeht, kleinere Resultate zu ergeben, als die optische Probe; aber als das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft durch den Schwefelsäureapparat bei den Gährungsversuchen mittelst eines vorgesteckten Chlorcalciumrohrs verhindert und so die Menge der entweichenden Kohlensäure richtiger gefunden wurde, ergaben diese beiden Methoden sehr genügend übereinstimmende Resultate (vgl. S. 153 dieses Berichts). Die Versuche, den Zuckergehalt des diabetischen Harns durch Titriren mittelst der Fehling'schen alkalischen Kupferoxydlösung zu bestimmen, ergaben denselben stets viel (um ¼ bis ⅓ der ganzen Zuckermenge) zu grofs. Es war schon früher bekannt, dafs sich in dem diabetischen Harn neben Zucker noch andere organische Substanzen finden, welche das Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Oxydul reduciren.

Magnes-Lahens (2) hat die Beobachtung gemacht, dafs Aldehyd oder aldehydhaltige Flüssigkeiten, ähnlich dem Traubenzucker, aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul reduciren. Er fand in dieser Weise im Wein, Wein-Branntwein *(Eau de vie)*, Weinessig und destillirten Essig (nicht aber im Eisessig, der Holzessigsäure und dem käuflichen Alkohol) Aldehyd.

Stärkmehl. Nach A. Béchamp (3) läfst sich Stärkmehl, das sich bei Gegenwart von Speichel, Blutserum u. s. w. mit Jod

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 87. 93. 100; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 827; J. pr. Chem. LXVII, 134. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 37; J. pr. Chem. LXV, 318. — (3) J. pharm. [3] XXVII, 406.

nicht bläut, leicht erkennen, wenn man der auf Stärkmehl zu prüfenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen Jodtinctur und sodann, wenn nur eine gelbliche Färbung auftritt, einige Tropfen Kalilauge zufügt. Bei schwachem Uebersättigen mit Salpetersäure erscheint nun die blaue Farbe der Jodstärke. Stärkmehl.

L. Radlkofer (1) theilt eine Vorschrift mit zur Darstellung der als Reagens auf Zellstoff bei mikroscopischen Untersuchungen verwendeten jodhaltigen Zinklösung. Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Auflösung von Zink in Salzsäure wird in einer den Siedepunct des Wassers nicht viel übersteigenden Temperatur zum Syrup (von 2,0 spec. Gew. und mit viel Wasser sich nicht trübend) eingedampft und dieser nun mit Wasser bis zu 1,8 spec. Gew. verdünnt, wozu bei einem spec. Gew. = 2,0 der Chlorzinklösung auf 100 Th. der letzteren 12 Th. Wasser erforderlich sind. In 100 Th. dieser Flüssigkeit löst man nun in gelinder Wärme 6 Th. Jodkalium und so viel Jod, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag. Das so erhaltene Reagens hat die Consistenz von concentrirter Schwefelsäure, ist vollkommen klar, hell gelbbraun und färbt pflanzliche Zellstoffmembranen, und zwar fast augenblicklich, violett oder blau, ohne dieselben (wie diefs mit Jod und Schwefelsäure der Fall ist) allmälig aufzulösen oder in der Form zu verändern. Die Faser der rohen Baumwolle z. B. wird davon blauviolett gefärbt, das Parenchym eines Aloëblattes rein blau, ebenso durch Kochen mit Salpetersäure und chlors. Kali isolirte Holzzellen, letztere unter starkem Aufquellen ihrer Verdickungschichten und spiraliger Drehung der ganzen Zelle. Das zu behandelnde Object mufs von Wasser durchfeuchtet sein; ein zu viel oder zu wenig ändert die Färbung oder bedingt das gänzliche Ausbleiben. Durch Verdünnung des Reagens mit Wasser tritt die Cellulose.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 127; Pharm. Centr. 1855, 566; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 152.

Cellulose. rothe Farbe mehr hervor, und Gewebe, welche vordem rein blau gefärbt wurden, werden jetzt nur violett. Hatte die Lösung des Chlorzinks ein spec. Gew. von 1,9, so schwellen die Zellmembranen stärker auf, die Färbung wird reiner blau, aber weniger intensiv; bei einem spec. Gew. von 1,75 ist die Färbung mehr rothblau.

Prüfung von Oelen. Nach der Angabe von Mailho (1) läfst sich im Leinöl, Nufsöl u. s. w. eine Beimengung eines von Cruciferen abstammenden fetten Oels (Colzaöl, Rüböl etc.) leicht daran erkennen, dafs letztere in Folge eines Schwefelgehalts beim Behandeln mit einem Alkali eine Blei- oder Silberlösung schwärzende Flüssigkeit liefern. Beim Kochen des verdächtigen Oels mit dem Alkali in einem silbernen Gefäfs schwärzt sich letzteres sogleich und deutlich, wenn nur 1 pC. des fetten Oels einer Crucifere beigemengt ist.

Colchicin. Casper (2) berichtet über eine Vergiftung durch *Tinct. sem. Colchici* an 4 Personen. Den untersuchenden Experten, Schacht und Wittstock, gelang es, in einer halben Unze der Tinctur, sowie in dem Mageninhalte die Gegenwart einer organischen Base nachzuweisen, welche sich gerade so verhielt wie Colchicin, d. h. sie gab mit Platinchlorid, Gerbsäure und Jodtinctur Niederschläge. Schacht befolgte das von Stas (3) angegebene Verfahren. Wittstock zog den Mageninhalt mit Alkohol aus, der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, verdunstete zum Syrup, löste in Wasser und vermischte das wieder eingedampfte Filtrat mit so viel Alkohol, als derselbe noch etwas abschied, und verdampfte die filtrirte Flüssigkeit von Neuem; die klare Lösung wurde mit etwas gebrannter Magnesia digerirt und dann mit Aether geschüttelt; der Verdampfungsrückstand des ätherischen Auszuges trat an Wasser eine Substanz ab, welche die obigen Reactionen des Colchicins zeigte.

(1) Compt. rend. XL, 1218; Instit. 1855, 202. — (2) Aus dessen Vierteljahrsschr. f. gerichtl. u. öffentl. Medic. III, Heft 3 in Arch. Pharm. [2] LXXXI, 1; Pharm. Centr. 1855, 139. — (3) Jahresber. f. 1851, 640.

J. Laneau (1) gründet auf die Löslichkeit des im Mutterkorn enthaltenen Farbstoffes in verdünntem Alkali, auf seine rosenrothe Färbung durch Säuren und auf die Wiederherstellung seiner ursprünglichen Farbe durch Alkalien ein Verfahren zur Nachweisung des Mutterkorns im Mehl. Man soll das Mehl mit einer Auflösung von 1 Th. Aetzkali in 200 Th. Wasser zu einem Teig anrühren und nach einigen Minuten so viel von einer Säure zusetzen, dafs die Masse schwach sauer reagirt, und wieder mit dem alkalischen Wasser sättigen. Enthält das Mehl viel Mutterkorn, so wird es durch das Alkali dunkelfarbiger, geht durch die Säure in Rosenroth über und nimmt durch den Alkalizusatz seine frühere Farbe wieder an. Zur richtigeren Beurtheilung der Farbenveränderungen sei es erforderlich, Controlversuche mit Mehl anzustellen, welchem man etwas Mutterkorn zugefügt hat. — Nach Wittstein (2), welcher dieses Verfahren bei geringen Beimengungen von Mutterkorn unsicher findet, läfst sich noch eine Beimengung von $\frac{1}{15}$ Mutterkorn im Mehl oder daraus gebackenem Brod durch Anrühren mit Kalilauge an dem sich dann entwickelnden (von s. g. Propylamin herrührenden) Häringsgeruch erkennen. Mutterkorn.

Nach der Angabe von F. Lieshing (3) kommt die flüssige Orseille im Handel mit Campecheholzextract verfälscht vor. Ist der Gehalt an diesem Extract beträchtlich, so läfst es sich schon durch Zusatz von Alaun oder Zinnchlorür und Vergleichung der hervorgebrachten Farbe mit der von ächter Orseille erkennen. Sicherer gelingt diefs jedoch auf folgendem Wege. Verdünnt man 50 Tropfen reiner Orseille mit 3 Unzen Wasser und so viel Essigsäure, dafs saure Reaction eintritt und erhitzt dann mit 50 Tropfen frisch bereiteter Zinnchlorürlösung (1 Th. Salz auf Prüfung der Orseille.

(1) Aus d. Journ. de Pharm. d'Anvers 1855, 91 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 531; Pharm. Centr. 1855, 835. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm IV, 535; Dingl. pol. J. CXXXIX, 456. — (3) Chem. Gaz. 1855, 219.

Prüfung der Orseille. 2 Th. Wasser), so wird die Flüssigkeit, sowie sie zum Sieden kommt, entfärbt, indem sie nur eine schmutzig-gelbliche Färbung und beim Stehen einen Absatz von derselben Farbe zeigt. Ein Tropfen Campecheholzextract in 3 Unzen Wasser gelöst und in gleicher Weise behandelt erzeugt eine deutliche violette Farbe, die auch nach mehrstündigem Kochen noch bleibt. Enthält die Orseille 3 bis 4 pC. des fraglichen Extracts, so ist das Campecheholzroth noch deutlich unterscheidbar, indem die gekochte Flüssigkeit eine bleibende graue Färbung erlangt. Beständе die Verfälschung aus dem Extract von Lima- oder Sapanholz, so bleibt die gekochte Flüssigkeit roth. An der Luft und auf Zusatz eines Alkali's erscheint die Orseillefarbe wieder, während die Campecheholzfarbe nur durch eine alkalische Zinnlösung verschwindet und bei Säurezusatz wieder auftritt.

Liesching giebt noch an, dafs im Handel rothe Orseillesorten vorkommen, die durch Alkalizusatz nicht blau werden, und dafs beim Färben von Wolle mit einer reinen blauen und einer rothen Sorte, beide mit gleichviel Essigsäure angesäuert, erstere eine Scharlachfarbe und letztere ein dunkles Blauroth erzeugte. Er fand, dafs die blaue Orseille diese Eigenschaft der rothen auf Zusatz einer geringen Menge von rothem Blutlaugensalz erlangte. Die Gegenwart dieses Salzes ist aber ohne Einflufs bei der Prüfung auf die Extracte der genannten Hölzer. Zur Prüfung verschiedener Orseillesorten auf ihr Färbevermögen schlägt Liesching vor, die Farbenintensität bei gleichen Verdünnungen mittelst eines Colorimeters zu vergleichen, indem man durch Alkali- oder Essigsäurezusatz vorher gleiche Farbenuançen hervorruft.

Prüfung der Milch. E. Riegel (1) hat eine Zusammenstellung der verschiedenen, zur Prüfung der Milch bekannt gewordenen Methoden geliefert, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 140.

J. Moleschott (1) beschreibt ausführlich, mit Rücksicht auf mikrochemische Reactionen, dafs das Cholesterin mit Schwefelsäure, je nach dem Verdünnungsgrade der letzteren, verschiedene rothe Färbungen zeigen könne. Wir müssen auch hier bezüglich des Näheren auf die Abhandlung verweisen. Cholesterin.

A. Vogel d. j. (2) hat einige Bemerkungen über das Verhalten organischer Substanzen, namentlich von Fetten, gegen Schwefelsäure und Zucker veröffentlicht. Er findet, dafs alle Fette, feste wie flüssige, am deutlichsten Ricinusöl, mit Schwefelsäure und Zucker, oder auch mit Schwefelsäure und Essigsäure eine rothe Färbung geben. Auch trockene Galle für sich mit concentrirter Schwefelsäure und dann tropfenweise mit Wasser vermischt, färbt sich dunkelroth, dann dunkelblau (3). Gallenprobe.

Nach E. Humbert (4) färben sich Flüssigkeiten, welche Albumin, Fibrin, Caseïn oder Leim enthalten, auf Zusatz der zur Zuckerprobe dienenden alkalischen Kupfervitriollösung schön violett, ähnlich einer Auflösung von übermangans. Kali. Bei einem gröfseren Gehalt an Albumin tritt die Reaction schon in der Kälte, andernfalls erst beim Erhitzen ein. Enthält die Lösung $^1/_{100}$ Albumin, so wird es noch durch die Färbung angezeigt. Bei Fibrin, Caseïn und coagulirtem Albumin müssen die Flüssigkeiten bis zur Lösung der genannten Körper gekocht werden. Fibrin erzeugt eine mehr weinrothe, Leim eine Färbung mit bläulicher Nüance. Die rothe Flüssigkeit wird durch Säuren entfärbt, bei Albumin, Fibrin und Caseïn unter gleichzeitiger Bildung eines Niederschlags; durch Neutralisiren der Säure mit Kali entsteht die Färbung wieder. Proteïnkörper.

(1) Compt. rend. XL, 861; J. pr. Chem. LXIV, 405; Pharm. Centr. 1855, 188. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 150. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 608. — (4) J. pharm. [3] XXVII, 272.

Blutflecken. H. Zollikofer (1) gründet, anlehnend an das Verfahren von H. Rose (2), auf den Eisengehalt des Hämatins und das Verhalten des letzteren gegen Chlor die nachstehende »combinirte« Methode der Untersuchung Blutspuren enthaltender Objecte. — A. Das fragliche Blut war nur kurze Zeit, d. h. nicht Monate lang, mit dem Eisenrost in Berührung. Der sorgfältig abgeschabte Rost wird mit nicht zu viel Wasser bei 50° längere Zeit digerirt und filtrirt. Das Filtrat enthält neben Albumin und den löslichen Blutsalzen auch das Hämatin, das selbst in geringer Menge in nicht zu sehr verdünnten Lösungen dem Wasser noch eine röthliche Färbung ertheilt. Man prüft es: 1) Durch Erhitzen bis zum Kochen, wobei je nach der Menge des aufgelösten Albumins und Hämatins ein entsprechendes, schmutzig röthliches Gerinnsel oder nur ein Opalisiren entsteht (man säuert zweckmäfsig die etwa alkalische Flüssigkeit mit etwas Essigsäure an). 2) Durch Auflösen dieser Flocken in erhitzter Kalilauge; das dadurch löslich gewordene Hämatin ertheilt der Flüssigkeit bei nicht zu starker Verdünnung einen derartigen Dichroïsmus, dafs dieselbe bei durchgehendem Lichte grün, bei darauffallendem aber roth erscheint. 3) Durch Zusatz (zu dieser oder zu einem Theil der ursprünglichen wässerigen Lösung) von concentrirtem (eisenfreiem) Chlorwasser im Ueberschufs, wo sich weifse Flocken (von Eiweifs und Chlorhämatin) namentlich an der Oberfläche ausscheiden. 4) Das (wenn nöthig etwas verdampfte) Filtrat von 3 wird mit etwas Schwefelcyankalium versetzt, wobei, je nach dem Eisengehalte desselben, eine durch Salzsäure nicht verschwindende röthlich-gelbe Färbung entstehen wird. Die Reactionen 3 und 4 *zusammen* hält Zollikofer für characteristisch auf Hämatin und so-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 247; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 217; J. pharm. [3] XXVIII, 209; Chem. Gaz. 1855, 149; Pharm. J. Trans. XIV, 517. — (2) Jahresber. f. 1854, 758.

mit auch für die Gegenwart von Blut. Mit einem etwa 2 Quadratlinien grofsen, verwischten und veralteten Blutflecken auf Holz konnten diese Reactionen noch deutlich erhalten werden. — B. Ist der Eisenrost schon längere Zeit mit dem Blut in Berührung gewesen, wodurch das Hämatin, wie Rose zeigte, seine Löslichkeit in Wasser verloren haben kann, so kocht man am besten den Eisenrost mit einem nicht zu grofsen Ueberschufs von Aetzkalilösung aus und prüft das Filtrat wie oben nach 3 und 4. Stets ist der Eisenrost in dieser Weise zu behandeln, wenn die Resultate nach A negativ ausgefallen sind. — Vor allem wichtig ist es, sich zu überzeugen, dafs die wässerigen Auszüge keine löslichen Eisensalze enthalten. In solchen Fällen hätte man sich von zwei analogen blutverdächtigen Objectstücken aus dem einen einen wässerigen, aus dem andern einen alkalischen Auszug zu bereiten. Im ersteren wäre durch Chlorwasser Hämatin und Eiweifs nachzuweisen, im alkalischen (von den löslichen Eisensalzen also freien) Auszuge könnte dann nach dem Uebersättigen mit Chlor das Eisen des Hämatins erkannt werden. Zollikofer überzeugte sich, dafs Eiweifs die Löslichkeit von Eisenoxyd in Alkali nicht bedingt. Blutflecken auf Zeugen von Baumwolle, Leinwand, Wolle oder Seide werden mit lauwarmem Wasser (ohne Anwendung von Alkali) ausgezogen. Blutflecken auf Holz taucht man in einem Reagensglas unter Wasser, wo sich bei Gegenwart von getrocknetem Blut nach einiger Zeit röthliche Streifen zu Boden senken, während auf dem Holze eine flockige, voluminöse Masse sitzen bleibt, die sich unter dem Mikroscop als Faserstoff, meist begleitet von noch unversehrten Blutkügelchen erkennen läfst.

Blutflecken.

Apparate. Ueber die Anwendung des Leuchtgases in Laboratorien zur Hervorbringung erhöhter Temperaturen sind mehrere Mittheilungen gemacht worden : von C. M. Wetherill (1) über die Anwendung des Leuchtgases bei organischen Analysen und zu anderen Zwecken im Laboratorium; von Hart (2) über einen Gasofen; von Pebal (3) über eine Gaslampe zum Erhitzen von Röhren und über eine mit Gas gespeiste Glasbläserlampe; von C. v. Hauer (4) über einen von S. Markus construirten Apparat zur Erzielung gleichförmiger Temperaturen mittelst einer Gaslampe.

Frankland (5) beschrieb Apparate, in welchen man chemische Einwirkungen unter sehr hohem Druck vor sich gehen lassen kann; Gorup-Besanez (6) einen verbesserten Sublimationsapparat.

Ville (7) beschrieb einen Apparat zur continuirlichen Entwickelung von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas, in welchem man die Flüssigkeit, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, erneuern kann, und welcher die Gase unter bestimmtem Druck ausströmen zu lassen gestattet.

Einen Apparat, um organische Substanzen zum Zweck der Analyse bei erhöhter Temperatur und vor der Einwirkung der Luft geschützt zu trocknen, beschrieb Rochleder (8); A. Vogel d. j. und C. Reischauer (9) eine neue Form der bei Löthrohrversuchen angewandten Platinpincetten und Platindrähte. Ueber Anfertigung von Buretten schrieb Alex. Müller (10), Osann (11) über ein verbessertes Filtrirgestell und eine Abänderung der pneu-

(1) Description of an apparatus for organic analysis by illuminating gas etc., Philadelphia 1854. — (2) Chem. Gaz. 1855, 175; J. pr. Chem. LXV, 252. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 24. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1855, 1. Heft, 64; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 196. — (5) In der S. 576 unter (5) angef. Abhandl. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 265. — (7) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 333. — (8) Wien. Acad. Ber. XVI, 8; J. pr. Chem. LXVI, 208. — (9) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 44. — (10) Dingl. pol. J. CXXXVI, 121. — (11) J. pr. Chem. LXIV, 314.

matischen Wanne, A. Vogel d. j. über eine neue Construction des Aspirators (1) und eine verbesserte Form der Waschflasche (2).

Filhol (3) bestimmte den Ammoniakgehalt von Regenwasser (4), welches in der ersten Hälfte des Jahres 1855 auf dem Land in der Nähe von Toulouse aufgefangen war, nach Boussingault's Methode (5). Er fand für 1 Liter Wasser : Regenwasser.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
0,00060	0,00082	0,00083	0,00044	0,00055	0,00070

im Mittel 0,00065 Grm. Ammoniak. Das in der Stadt Toulouse aufgefangene Regenwasser enthielt mehr Ammoniak, in 1 Liter im Januar 0,0026, im Februar 0,0066 Grm. — Wasser von Schnee, welcher im Februar auf ein Feld gefallen war, enthielt 0,00060, Wasser von Schnee, welcher während 36 Stunden auf dem Boden gelegen hatte, aber 0,0030 Grm. Ammoniak im Liter. — 1 Kubikmeter des Regenwassers, welches während der ersten 6 Monate 1855 in der Umgegend von Toulouse gefallen war, enthielt 26,540 Grm. feste Substanzen in Lösung, darin nur 2,850 Grm. Chlornatrium und 3 Grm. salpeters. Natron.

Ueber den Jodgehalt des Regenwassers vgl. S. 316, hinsichtlich der Zusammensetzung der darin absorbirten Luft S. 758 f.

Ueber den Salzgehalt des Meeres, namentlich über den Zweck desselben, hat Chapman (6) seine Ansichten ausgesprochen. Payerne (7) hat unerhebliche Bemerkungen über die von dem Meerwasser absorbirte Luft gemacht. Meerwasser.

(1) Dingl. pol.. J. CXXXV, 113; N. Jahrb. Pharm. III, 201; Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 77. — (2) N. Jahrb. Pharm. IV, 309. — (3) Compt. rend. XLI, 838; Pharm. Centr. 1855, 895. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 705 ff.; f. 1854, 757 f. — (5) Jahresber. f. 1853, 657 ff. — (6) Instit. 1855, 208; Arch. ph. nat. XXIX, 331. — (7) Compt. rend. XL, 1085.

Meerwasser. Pisani (1) untersuchte das Wasser des *Bosporus*. 1 Liter bei Bujucdere geschöpftes Wasser, von 1,01345 spec. Gew., enthielt

NaCl	KCl	MgCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	CaO, CO_2	Summe
13,8582	0,0298	1,7940	1,2279	0,5169	0,1569	17,5837 Grm.

1 Liter Wasser ergab einmal 23,99 CC. Gas (bei 0° und 760^{mm} Druck), worin 33,22 pC. CO_2, 45,78 N und 21,00 O, ein andermal 22,27 CC. Gas, worin 27,1 pC. CO_2, 48,7 N und 24,2 O. — Der Salzgehalt des Wassers ist nicht stets derselbe; das spec. Gew. wechselt zwischen 1,0121 und 1,0139, der Abdampfrückstand von 1 Liter Wasser zwischen 16,27 und 17,39 Grm.; der gröfste Salzgehalt zeigt sich bei Ost- und Nordostwinden, der kleinste wahrscheinlich bei Südwinden.

C. E. v. Baer (2) theilte eine von Mehner ausgeführte Analyse des Wassers vom *kaspischen Meere* mit. Das Wasser war von der Oberfläche des Meeres an der Landspitze Tjuk-Karagan geschöpft, welche Stelle Baer als den Mischungspunct der Wasser des tiefen und des flachen Beckens des kaspischen Meeres betrachtet, weshalb er glaubt, dafs die Analyse des Wassers von dieser Stelle die mittlere Zusammensetzung der Wasser des kaspischen Meeres darlege. Mehner fand in 1000 Th. Wasser:

NaCl	KCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	$MgO, 2CO_2$	$CaO, 2CO_2$	Summe
8,9504	0,6510	3,2610	0,5592	0,2054	0,3730	14,0000

Baer bespricht noch, mit Zuziehung der Resultate früherer Analysen des Wassers von verschiedenen Stellen des kaspischen Meeres, den geringeren Salzgehalt des nördlichen flachen Beckens und den gröfseren des südlichen tiefen Beckens. — Das spec. Gewicht verschiedener Proben Wasser von der Südwestküste des kaspischen Meeres hat A. Moritz (3) bestimmt.

(1) Compt. rend. XLI, 532; Instit. 1855, 348. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIII, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 161. — (3) Petersb. Acad. Bull. XIV, 161; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 5.

Du Ponteil (1) untersuchte Wasser, welches von E. Blake aus einem heifsen See auf der vulkanischen Insel White Island, Plenty-Bay, *Neuseeland*, geschöpft war. Das spec. Gew. war 1,0826; 100 Th. des gelben, klaren, sehr sauer reagirenden Wassers ergaben :

KO, SO_3	$Al_2O_3, 3SO_3$	MgO, SO_3	KO, SO_3	NaO, SO_3	$MgCl$	Fe_2Cl_3	PO_5	ClH	SiO_3
1,2393	0,3546	0,1894	0,2095	0,3689	0,0657	2,7567	0,2268	10,389	0,0052

zusammen 15,8051 feste Bestandtheile (auch Spuren von Mangan und Borsäure). Der direct gefundene Abdampfrückstand betrug 15,731 pC. vom Gewicht des Wassers.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

Peligot (2) fand bei Untersuchungen über das Wasser der *Seine* den Gehalt desselben an festen Bestandtheilen sehr wechselnd; 1 Liter Wasser, an demselben Ort (zu Paris am Pont-neuf) zu verschiedenen Zeiten (im Januar bis März 1855) geschöpft, hinterliefs 0,150 bis 0,363 Grm. Abdampfrückstand. Eben solche Schwankungen in dem Gehalt an festen Bestandtheilen ergaben sich für das zu verschiedenen Zeiten an anderen Orten geschöpfte Seinewasser; die Ursachen derselben wurden nicht nachgewiesen. — Er untersuchte auch die Menge der im Seinewasser enthaltenen Gase, namentlich der Kohlensäure. Er fand, dafs das absorbirte Gasgemenge, nach Abzug der Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff in dem Verhältnifs enthält, welches durch die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Absorptionscoëfficienten dieser beiden Gase bedingt ist (3); in 100 Theilen des durch Kochen ausgetriebenen Gasgemenges fand er zu verschiedenen Zeiten (im Januar bis Mai 1855) 30 bis 54 Volumprocente Kohlensäure, in 1 Liter Wasser 20 bis 30 CC. s. g. freie Kohlensäure und mehr

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 193; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 249; Chem. Centr. 1856, 4; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 238. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 257; Compt. rend. XL, 1121; Instit. 1855, 195; J. pharm. [3] XXVIII, 81. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 317, und S. 283 dieses Berichts.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

gelöst. Er erörtert, dafs so viel Kohlensäure nöthig ist, um die vorhandenen kohlens. Salze von Kalk und Magnesia in Auflösung zu halten (1), und weiter den Einflufs dieses beträchtlichen Gehalts der Flufswasser an Kohlensäure auf die Atmosphäre. Er glaubt, dafs die Absorption der Kohlensäure durch das Wasser wesentlich dazu diene, die Zusammensetzung der Atmosphäre constant zu erhalten, sofern dadurch die durch Athmungs- und Verbrennungsprocesse und namentlich durch vulkanische Exhalationen der Luft stets zugeführte Kohlensäure wieder aus ihr entfernt werde, wozu die Zerlegung der Kohlensäure durch die Pflanzen nicht hinreiche. Er bespricht ferner, dafs das Regenwasser, indem es in dem Boden mit Luft von grofsem Kohlensäuregehalt (2) in Berührung komme, dieses Gas absorbiren müsse, welches es den Pflanzen zuführe und mit welchem beladen es als Quellwasser ausströme; er leitet in dieser Weise den Kohlensäuregehalt der Flufswasser und des Meerwassers ab.

Auch Poggiale (3) hat das Wasser der *Seine* zu verschiedenen Zeiten (vom December 1852 bis December 1853) untersucht. 1 Liter Wasser, am Pont d'Ivry mitten im Strom geschöpft, enthielt 0,007 bis 0,118 Grm. suspendirte Substanzen, die gröfseren Mengen im Allgemeinen bei höherem Wasserstand; das Suspendirte enthalte durchschnittlich 3,39 pC. organische Substanz, 60,31 kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, und 35,60 Kieselerde. In 1 Liter Wasser fand er durchschnittlich 23,3 CC. Kohlensäure (abgesehen von der in Form von einfach-kohlens. Salzen darin enthaltenen; zu verschiedenen Zeiten wurden zwischen 21 und 26 CC. gefunden), 9 CC. Sauerstoff und 20 CC. Stickstoff gelöst. 1 Liter Wasser ergab 0,190 bis 0,277,

(1) Peligot führt hier an, dafs nach seinen Versuchen von luftfreiem Wasser 50000 Theile nöthig sind, um 1 Th. einfach-kohlens. Kalk bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 785. — (3) J. pharm. [3] XXVIII, 321.

im Durchschnitt 0,241 Grm. Abdampfrückstand, im Sommer im Allgemeinen einen gröfseren als im Winter. Die in 1 Liter Wasser gelösten Substanzen seien durchschnittlich, abgesehen von erheblichen Mengen salpeters. Salze und organischer Materien und einer Spur von Kalisalzen (bezüglich der für Wasser, das zu verschiedenen Zeiten geschöpft war, erhaltenen Zahlen verweisen wir auf die Abhandlung) : Brunnen, Quell- und Flufswasser. Französische.

Kohlens. Kalk	0,117 Grm.
Kohlens. Magnesia	0,019
Kohlens. Eisen- und Manganoxydul und Thonerde	0,004
Schwefels. Salze von Kalk, Magnesia und Natron	0,018
Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium .	0,011
Kieselerde	0,004
Ammoniak	0,00017
	0,233

Untersuchungen von Bineau (1) über die Gewässer des Flufsgebiets der *Rhone* sind nur auszugsweise bekannt geworden. Bineau bespricht den geringen Gehalt dieser Gewässer an Ammoniak, den grofsen Gehalt des Flufswassers (0,0005 bis 0,005 Grm. in 1 Liter Wasser) an salpeters. Salzen, die Abnahme dieses Gehalts in Gewässern, in welchen Pflanzen wachsen, und den Einflufs des Gehalts des Wassers an salpeters. Salzen auf die Pflanzenentwickelung (vgl. S. 706 ff.), ferner den Gehalt an kohlens. Kalk und an s. g. freier Kohlensäure, von welcher letzteren er fand, dafs ihre Menge häufig der des kohlens. Kalks äquivalent ist (d. h. dafs sie nicht frei, sondern in Form zweifach-kohlens. Salze gelöst ist); den kohlens. Kalk der Gewässer betrachtet er als den Bestandtheil, welcher vorzugsweise die Absorption von Kohlensäure bedinge, dieselbe fester gebunden halte und die Ueberführung derselben zu den Pflanzen vermittele.

Neue Untersuchungen von Filhol über die Mineral-

(1) Compt. rend. XLI, 511; Instit. 1855, 347.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Französische.

wasser der Pyrenäen, über welche nur eine kurze Anzeige (1) vorliegt, besprechen wir nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung. Auf eine Mittheilung von Cazin (2) über die organischen Substanzen im Mineralwasser von *Bagnères-de-Luchon* müssen wir uns begnügen hinzuweisen. Ueber die stickstoffhaltige organische Substanz (das *Barégin* oder *Glairin*) in Schwefelwassern hat auch J. Bouis (3) Untersuchungen angestellt und die Natur derselben durch Elementaranalysen zu erforschen gesucht, ohne indefs zu bestimmten Resultaten zu kommen.

O. Henry und Lhéritier (4) untersuchten die Mineralwasser von *Plombières*. Sie geben an für 1 Liter Wasser (dessen spec. Gew. stets von dem des reinen Wassers nicht merklich verschieden ist) folgende Bestandtheile in Grammen (für alle Wasser geben sie auch an Spuren von Eisenoxyd, Lithion, Phosphorsäure, Anzeigen von Jod, zweifelhafte Anzeigen von Fluor und Borsäure) :

	Source du Crucifix	Source des Dames	Source Sainte-Catherine	Fontaine Godet	Bain Romain	Bain tempéré	Bain Impérial
Kieselerde	0,0200	0,0116	0,0428	0,0226	0,0210	0,0240	0,0150
Thonerde	0,0120	0,0100	0,0110		0,0130	0,0110	
Kiesels. Natron *)	0,0518	0,0818	0,0316	0,0172	0,0690	0,0560	0,0290
" Kali	0,0080	0,0040					
" Kalk / " Magnesia	0,0454	0,0320	0,0258	0,0111	0,0390	0,0126	0,0140
Chlornatrium / Chlorkalium	0,0450	0,0360	0,0400	0,0030	0,0300	0,0300	0,0100
Schwefels. Natron	0,0810	0,0820	0,1100	0,0090	0,0510	0,0560	0,0300
Arsens. Natron	0,0006	0,0007	0,0006	?	?	?	?
Stickstoffhaltige organ. Substanz	0,0200	0,0200	0,0500	0,0040	?	?	?
Summe dieser Bestandtheile	0,2838	0,2781	0,3118	0,0669	0,2230	0,1896	0,0980

*) 3 NaO, 2 SiO_3.

(1) Compt. rend. XLI, 693. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 175. — (3) Compt. rend. XLI, 1161. — (4) J. pharm. [3] XXVIII, 333. 408.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

Source savonneuse		Source ferrugineuse de Bourdeille	
Kieselerde	0,01800	Kieselerde	0,05730
Thonerde	0,01400	Kiesels. Natron	
Kiesels. Natron	0,02700	„ Kalk	
„ Kali		„ Magnesia	
„ Kalk	0,00630	„ Kali	
„ Magnesia		Thonerde	0,00750
2 f.-kohlens. Kalk	0,01010	2 f.-kohlens. Kalk	0,01660
„ „ Magnesia		„ „ Magnesia	
Chlornatrium	0,00400	„ „ Eisenoxydul	0,02350
Chlorcalcium	0,01710	Quells. Eisenoxydul	
Chlormagnesium		Arsens. „ „	0,00004
Schwefels. Kalk	0,02200	Chlornatrium	0,00450
„ Natron		Chlorkalium	
Arsens. Natron	0,00049	Schwefels. Natron	0,01230
Stickstoffh. organ. Subst.	0,01000	„ Kalk	
Summe dieser Bestandth.	0,12899	Stickstoffh. organ. Subst.	Spur
		Summe dieser Bestandth.	0,12174
		Freie Kohlensäure	17cc

Mittheilungen von A. Chevallier d. j. (1) über die Mineralquellen bei *Clermont* und namentlich über die von *Royat* enthalten keine neuen chemischen Untersuchungen.

Lefort (2) untersuchte die Mineralquellen von *Châteauneuf* (Puy-de-Dôme). Er fand für 1 Liter Wasser die folgenden, in Grammen angegebenen Mengen Bestandtheile (in allen Wassern auch Spuren von Arsen, Thonerde und Lithion, und Anzeigen von organischer Substanz) :

	Source Dessaix	Source de la Pyramide	Buvette du grand bain chaud	Source du Petit-Moulin	Source du Pavillon (Champfleuret)	Source du Petit-Rocher	Source de Chevarier
Temperatur	16,5°	25°	33,5°	15,75°	16°	21,5°	30°
Spec. Gewicht	1,0017	1,0029	1,0018	1,0016	1,0035	1,0016	1,0014
2 f. kohlens. Natron	1,612	1,580	1,279	0,984	1,620	0,528	0,772
„ „ Kali	0,519	0,730	0,621	0,525	1,089	0,539	0,426
„ „ Kalk	0,516	0,642	0,380	0,475	0,750	0,545	0,228
„ „ Magnesia	0,121	0,237	0,213	0,248	0,435	0,126	0,101
„ „ Eisenoxydul	0,018	0,042	0,022	0,062	0,016	0,042	0,010
Schwefels. Natron	0,250	0,485	0,483	0,284	0,391	0,271	0,186
Chlornatrium	0,413	0,438	0,374	0,304	0,377	0,288	0,178
Kieselerde	0,103	0,109	0,115	0,085	0,092	0,100	0,078
Abdampfrückstand, gefunden	2,848	3,216	3,071	2,288	3,480	2,340	1,580
Freie Kohlensäure	1,835	1,321	0,752	1,467	1,986	2,024	1,512
Schwefelwasserstoff	—	Spur	Spur	—	—	—	Spur

(1) Die Citate folgen auf der nächsten Seite.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

	Source de Chambon-Lacroix	Source thermale du grand bain chaud	Source du bain Auguste	Source du bain Julie	Source du bain tempéré	Source du bain du Petit-Rocher	Source du bain de la Rotonde
Temperatur . .	19,5°	37°	32°	32°	35°	25°	29°
Spec. Gewicht .	1,0015	1,0018	1,0027	1,0027	1,0020	1,0016	1,0016
2 f. kohlens. Natron	0,757	1,296	1,454	1,352	1,288	0,915	1,209
„ „ Kali .	0,379	0,540	0,498	0,575	0,551	0,430	0,664
„ „ Kalk .	0,706	0,314	0,448	0,391	0,401	0,408	0,257
„ „ Magnesia	0,356	0,204	0,209	0,191	0,212	0,175	0,145
„ „ Eisenoxydul	0,050	0,034	0,032	0,036	0,027	0,022	0,028
Schwefels. Natron	0,126	0,470	0,428	0,442	0,470	0,428	0,296
Chlornatrium .	0,175	0,395	0,449	0,411	0,451	0,340	0,375
Kieselerde . .	0,010	0,101	0,122	0,126	0,121	0,095	0,095
Abdampfrückstand, gefunden .	2,008	3,082	3,154	2,996	3,080	2,364	2,300
Freie Kohlensäure	1,881	1,195	1,019	1,457	1,318	1,155	1,730
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	—	Spur	—

Englische.

R. D. Thomson (3) hat Untersuchungen ausgeführt über das in London zum Verbrauch kommende Wasser. Bezüglich des der Themse entnommenen fand er, dafs seine Zusammensetzung von dem Stand des Wassers in dem Flufs abhängt; er untersuchte das an verschiedenen Orten zur Fluthzeit (*a*) und bei Ebbe (*b*) geschöpfte Wasser der *Themse* und fand in 1 Gallone (dem durch 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) folgende in Grains ausgedrückte Mengen von Verunreinigungen :

	Themsewasser geschöpft bei						
	Vauxhall		Hungerford		London-Bridge		Greenwich
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*b*
Mechanische Beimeng.	60,50	10,26	64,64	16,80	63,44	3,52	3,70
Organ. Verunrein. .	5,28	4,34	5,80	8,40	4,72	7,36	19,44
Unorgan. „ „ .	36,64	12,54	45,24	23,64	45,08	21,20	72,54
Summe . . .	102,42	27,14	115,68	48,84	113,24	32,08	95,68
darin Chlor . .	22,00	?	24,00	?	24,00	?	?

Der Abdampfrückstand, welchen das von den aus der

(1) J. chim. méd. [4] I, 481. 545. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 241. — (3) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 97.

Themse schöpfenden Etablissements in London gelieferte Wasser hinterläfst, wurde hiermit im Zusammenhang sehr schwankend gefunden; 1 Gallone Wasser von der Southwark Company hinterliefs z. B. im August 1854 56,26, im März 1855 23,15 Grains Abdampfrückstand. Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Englische.

Für die durchschnittliche Zusammensetzung der in *London* zum Verbrauch kommenden (durch Stehenlassen oder auch durch Filtriren gereinigten) Wasser giebt Thomson nach seinen Untersuchungen, die im September bis December 1854 angestellt wurden (1), folgende Zahlen an; der Gehalt an Bestandtheilen ist wiederum in Grains für 1 Gallone Wasser ausgedrückt, die Härte in Graden der Clark'schen Scale (2) angegeben.

	Der Themse entnommen:					Anderswoher:		
	Lambeth Company	Grand Junction Company	West Middlesex Company	Chelsea Company	Southwark Company	New River Company	East London Company	Kent Company
Organ. Substanz	1,390	1,920	2,080	5,410	3,560	2,330	1,940	1,480
Kieselerde	0,350	0,090	0,520	1,511	0,240	0,180	0,320	0,420
Eisenoxyd								
Thonerde	0,215	0,730	0,460	0,639	0,460	0,400	0,520	0,130
Phosphors. Salze								
Kohlens. Kalk	10,144	8,870	9,919	9,550	10,700	11,985	11,997	9,540
Schwefels. Kalk	2,149	2,368	2,109	6,432	3,179	1,812	0,897	3,085
Salpeters. Kalk	Spur	Spur	Spur	Spur	0,076	Spur	Spur	Spur
Chlorcalcium	—	—	—	—	2,108	—	—	—
Kohlens. Magnesia	0,592	0,720	0,720	0,438	0,500	0,855	0,743	0,210
Schwefels. Magnesia	—	—	—	1,390	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,617	0,542	0,360	1,947	2,101	Spur	0,237	0,949
Schwefels. Kali	0,730	0,553	0,577	2,903	2,413	0,712	0,682	1,153
Chlorkalium	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Schwefels. Natron	—	—	—	Spur	Spur	—	—	—
Kohlens. Natron	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Chlornatrium	0,966	0,947	1,637	29,797	16,001	2,355	1,125	0,874
Summe dieser Bestandth.	17,153	16,740	18,443	60,017	40,593	20,629	18,461	17,841
Abdampfrückstand, direct bestimmt	17,440	16,920	18,970	60,170	41,780	20,780	18,300	17,760
Kohlens. Ammoniak	0,064	—	—	—	0,840	—	—	—
Härte	13,2°	12,6°	12,8°	18,4°	18,2°	14°	14,2°	12,2°

(1) Die Citate folgen auf der nächsten Seite.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Englische.

A. B. Northcote (3) untersuchte zwei Salzsoolen von Worcestershire : die *Droitwich*-Soole *a* geschöpft im Januar und *b* geschöpft im August 1854, und die *Stoke*-Soole, geschöpft im August 1854. Für 100 Theile Soole fand er :

	Droitwich-Soole		Stoke-Soole
	a	*b*	
Spec. Gew. . .	1,1893	1,1792	1,2044
Chlornatrium	23,2932	22,4521	25,4923
Bromnatrium	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Kali	—	Spur	Spur
„ Natron	0,3712	0,3905	0,5948
„ Kalk	0,3690	0,3878	0,2612
Kohlens. Natron	0,1882	0,1157	0,0161
„ Magnesia	0,0420	0,0343	0,0347
Phosphors. Kalk	—	Spur	Spur
„ Eisenoxyd	—	Spur	Spur
Kieselerde	Spur	Spur	Spur
Summe dieser Bestandtheile . .	24,2136	23,3804	26,3991
Abdampfrückstand, gefunden .	24,2064	23,4205	26,4749

Deutsche.

Fresenius (4) hat von den Mineralquellen zu *Langenschwalbach* *A* den Stahlbrunnen, *B* den Weinbrunnen, *C* den Paulinenbrunnen, *D* den Rosenbrunnen untersucht. Er fand für 1000 Th. Wasser (halbfreie Kohlensäure ist die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige; der Gehalt an wirklich freier Kohlensäure ist, aufser nach Gewicht, auch für 1000 Cubikcentimeter Wasser in Cubikcentimetern für die Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand angegeben; in allen vier Quellen finden sich auch Spuren von phosphors. Natron und höchst geringe Spuren von bors. Natron und organischen Materien) :

(1) Die früher (Jahresber. f. 1851, 656 ff.) mitgetheilten Untersuchungen von Graham, Miller und Hofmann waren im Winter angestellt worden. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 608 ff. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 27; Pharm. J. Trans. XIV, 377. — (4) J. pr. Chem. LXIV, 335; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 338.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	B	C	D
Temperatur	9,2-10,4°	9,6-10°	9,3-10,4°	9,2-11,3°
Spec. Gew.	1,000638	1,001510	1,000684	1,000768
Kohlens. Natron	0,014573	0,173377	0,012377	0,013406
" Kalk	0,153687	0,397312	0,149655	0,201223
" Magnesia	0,139278	0,397110	0,111019	0,132268
" Eisenoxydul	0,060733	0,041906	0,048966	0,043182
" Manganoxydul	0,013327	0,006574	0,008627	0,008046
Chlornatrium	0,006723	0,008630	0,006605	0,008223
Schwefels. Natron	0,007922	0,006193	0,006313	0,008066
" Kali	0,003746	0,007469	0,004069	0,003467
Kieselerde	0,032070	0,046500	0,026008	0,027545
Summe d. festen Bestandth.	0,432059	1,085071	0,373639	0,445426
Abdampfrückstand, gefunden	0,3963	1,085	0,34130	0,427661
Halbfreie Kohlensäure	0,174754	0,473201	0,151008	0,182838
Freie Kohlensäure	2,981672 (=1571cc)	2,710873 (=1427cc)	2,373634 (=1251cc)	2,286261 (=1205cc)
Schwefelwasserstoff	0,000116 (=0,08cc)	0,000116 (=0,08cc)	0,000116 (=0,08cc)	0,000116 (=0,08cc)

Der Ocher des Stahlbrunnens ergab, bei 100° getrocknet, 60,06 pC. Eisenoxyd, 0,29 Manganoxyd, 1,04 Phosphorsäure, 0,0137 Arsensäure, 23,10 Kieselerde und unlöslichen Rückstand (Sand mit etwas Thon), 13,20 Wasser, 2,2963 Kalk, Magnesia, Baryt, Strontian, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kohlensäure und organische Materien.

E. Harms (1) hat Analysen mehrerer Trinkwasser der Stadt *Oldenburg* mitgetheilt.

Bley (2) fand bei einer wiederholten Untersuchung (3) des Arsengehalts in dem Ocker der Mineralquellen zu *Alexisbad* in dem lufttrockenen Ocker der Badequelle 1,6476 pC. arsenige Säure (auch eine Spur Antimon), in dem lufttrockenen Ocker der Trinkquelle 0,1125 pC. arsenige Säure (kein Antimon, aber noch 0,0511 pC. kohlens. Zinkoxyd).

Ueber die Zusammensetzung einiger bayerischer Gewässer vergl. S. 709.

Fehling (4) hat Mittheilungen gemacht über die

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 289. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 129. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1016. — (4) Würtembergische naturwissenschaftl. Jahreshefte, 11. Jahrg., 126.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

Schwankungen in dem Gesammtgehalt des Wassers eines und desselben Brunnens zu *Stuttgart* an gelösten Salzen. In einem Zeitraum von 18 Monaten schwankte der von 10000 Th. klaren (von den suspendirten Substanzen durch Absetzenlassen der letzteren befreiten) Wassers beim Abdampfen hinterlassene Rückstand zwischen 22 und 55 Th.

G. Dahlmann (1) fand in 100 Th. der (künstlich bereiteten) Soole von *Hall* in Württemberg (spec. Gew. 1,199) 25,45 Chlornatrium, 0,21 schwefels. Kalk, 0,015 kohlens. Kalk, nebst Spuren von Magnesiasalzen.

Wandesleben (2) untersuchte das Wasser *A* der *Oestringer* Schwefelquelle (bei Langenbrücken in Baden), G. Müller (3) das Wasser (*B*) der Stahlquelle bei *Weinheim* an der Bergstrafse und den Ocker (*C*) dieses Wassers. Für 1000 Grm. Wasser sind angegeben :

	A	B
Spec. Gew.	1,00176	1,001
Chlornatrium	0,0208	0,1752
Chlormagnesium	—	0,1360
Schwefels. Kali	0,0336	0,0086
„ Natron	0,0512	—
„ Kalk	0,0342	0,0248
„ Magnesia	0,0120	—
Kohlens. Kalk	0,2258	5,4604
„ Magnesia	0,0480	0,1240
„ Eisenoxydul	0,0015	2,0370
„ Manganoxydul	—	Spur
Thonerde	0,0013	0,0340
Kieselerde	0,0134	0,8000
Organische Substanz	—	0,7000
Summe dieser Bestandth.	0,4418	9,5000
Halbfreie u. freie Kohlensäure	0,8877 (=467,8cc)	9,8 C.Z.
Schwefelwasserstoff	0,0229 (=12,14cc)	—
Stickgas	—	0,6 C.Z.

C	
Arsenige Säure	0,214 pC.
Kupferoxyd	Spur
Bleioxyd	Spur
Eisenoxyd	24,166
Eisenoxydul	1,045
Manganoxydoxydul	0,050
Kohlens. Kalk	41,677
Schwefels. Kalk	1,840
Kohlens. Magnesia	1,600
Thonerde mit Phosphorsäure	2,160
Harzstoff	0,225
Humussubstanz	2,100
Unlösliche Kieselerde	10,500
Wasser	14,484

(1) Württembergische naturwissenschaftl. Jahreshefte, 11. Jahrg., 127. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 128; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 361. — (3) N. Jahrb. Pharm. III, 205; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 526.

E. Reichardt (1) untersuchte die Mineralquellen zu *Ronneburg* im Voigtland, *A* das Wasser der Urquelle, *B* das der Eulenhöfer Quelle (die Temperatur beider Quellen ist 10°, das spec. Gew. von dem des reinen Wassers nicht verschieden), und den aus dem Wasser der letzteren Quelle sich absetzenden Ocker (*C*). Im Folgenden ist der Gehalt an Bestandtheilen für 1000 Grm. Wasser, für den Ocker (nach dem Trocknen bei 100°) die procentische Zusammensetzung angegeben : Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	*B*	*C*	
Chlorkalium . . .	0,0096	0,0109	Fe_2O_3 . .	37,122
Kali (an Quells. geb.) .	0,0202	0,0008	Fe_3O_4 . .	21,328
Magnesia (desgl.) . .	0,0033	—	Fe_2O_3, AsO_5	2,409
Schwefels. Kalk . .	0,0138	0,0048	Mn_3O_4 . .	0,072
„ Magnesia . .	0,0222	0,0085	CaO, CO_2 .	4,345
„ Kali . . .	—	0,0005	MgO, CO_2 .	0,447
2 f.-kohlens. Kalk . .	0,3137	0,1750	PbO . .	0,026
„ „ Magnesia .	0,0528	0,0708	AgO . .	0,030
„ „ Eisenoxydul .	0,0183	0,0403	Sb . .	Spur
Manganoxydoxydul . .	Spur	Spur	Al_2O_3 . .	„
Unlösl. organ. Substanz .	0,0040	0,0012	SO_3 . .	„
Lösl. Kieselerde . .	0,0106	0,0110	Organ. Subst.	2,719
Summe dieser Bestandth. .	0,4685	0,3238	SiO_3 u. Sand	18,390
			Wasser . .	13,112
Freie Kohlensäure . .	53,17cc	85,39cc		100,000

Ferstl (2) untersuchte das Wasser (*A*) der neuen, mit Nr. III bezeichneten Quelle zu *Rohitsch* in Steiermark; Göttl (3) das Wasser (*B*) des *Rodisforter* Sauerbrunnens (*Giefshübler*-Wasser; in demselben seien auch Spuren von Jod, Fluor, Borsäure, Baryt, Strontian, Phosphorsäure, Mangan, Nickel, Kobalt, Titan, Gold, Kupfer und Lithion enthalten) und den lufttrockenen Sinter (*C*) dieses Wassers. Für 10000 Theile Wasser sind angegeben :

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 1 u. 20; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 342. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1855, Nr. 1, 39. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 192; im Ausz. Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 179; Pharm. Centr. 1855, 286.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	B
Temperatur	?	9°,4
Spec. Gew.	1,001	1,00241
Schwefels. Kali . .	—	0,385
„ Natron . .	0,608	—
Chlorkalium	—	0,490
Chlornatrium	0,099	—
Kohlens. Kali	—	0,844
„ Natron . .	7,912	9,240
„ Kalk . . .	9,150	1,900
„ Magnesia . .	4,200	0,963
„ Eisenoxydul .	0,071	0,007
Thonerde	—	0,022
Kieselerde	0,218	0,518
Organ. Substanz . .	0,034	0,001
Summe dieser Bestandth. .	22,292	14,370
Abdampfrückstand, gefunden	22,360	15,132
Halbfreie Kohlensäure .	9,742	11,529
Freie Kohlensäure . .	27,116	26,692

C	
Kohlens. Kalk	92,204
„ Magnesia	0,332
Schwefels. Kalk	0,142
Eisenoxyd .	4,465
Thonerde .	0,300
Kieselerde .	2,041
Wasser und Verlust .	0,300
	100,000(?)

Spuren von Kupfer, Arsen, Phosphorsäure, Titan und organischer Substanz.

J. J. Pohl (1) hat ein Brunnenwasser von *Wien* (Josefstadt) untersucht, in welchem er für 1000 Theile Wasser 0,5221 salpeters. Natron, 0,2833 schwefels. Kalk, 0,2940 salpeters. Kalk, 0,2800 kohlens. Kalk, 0,3305 Chlormagnesium, 0,3079 salpeters. Magnesia, 0,0418 Kieselerde, Spuren von phosphors. Eisen, Thonerde und Quellsatzsäure (Summe der festen Bestandtheile 2,0596) und 0,1257 halbfreie und freie Kohlensäure fand.

Osnaghi (2) untersuchte das Mineralwasser zu *Galdhof* bei *Seelowitz* in Mähren, und fand darin (Temperatur 13°, spec. Gew. 1,014) für 1000 Th. Wasser 0,241 schwefels. Kali, 4,921 schwefels. Natron, 7,326 schwefels. Magnesia, 0,816 schwefels. Kalk, 0,017 schwefels. Ammoniak, 0,303 Chlornatrium, 0,282 zweifach-kohlens. Kalk, 0,131 zweifach-kohlens. Magnesia, 0,050 Kieselerde, 0,010 Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd und Phosphorsäure (Summe dieser Bestandtheile 14,097).

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 303. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 443; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 40.

Einer ausführlichen Untersuchung C. G. Lehmann's (1) über den zu Heilbädern Anwendung findenden *Marienbader* Mineralmoor erwähnen wir hier, um auf die Abhandlung selbst zu verweisen und die Angabe zu entnehmen, dafs darin (namentlich in dem durch längeres Aussetzen an die Luft stärker verwitterten Moor) organische Säuren in freiem Zustand vorkommen; namentlich wurde Ameisensäure in erheblicher Menge gefunden, ferner Essigsäure, und Spuren von Bernsteinsäure, Stearinsäure und Oelsäure.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

A. Hauch (2) untersuchte die Mineralquellen von *Scliács* im nördlichen Ungarn mit folgenden Resultaten (die Mengen der fixen Bestandtheile sind in Grammen für 1 Kilogramm Wasser, die Menge der halbgebundenen und freien Kohlensäure in Cubikcentimetern bei der Quellentemperatur angegeben):

Ungarische.

	Spiegel Nr. 1	Adam-Quelle	Lenkey-Quelle	Dorethea-Quelle	Joseph-Quelle
Temperatur . .	32°,3	25°,25	22°,75	22°,0	11,25
Spec. Gewicht . .	1,00421	1,00398	1,00358	1,0038	1,0014
Chlornatrium . .	0,06620	0,00617	0,00593	0,00893	Spur
Kohlens. Lithion .	0,02084	0,00733	0,00774	0,00548	—
„ Kalk . .	0,99039	0,98388	0,99332	1,58109	0,36546
„ Eisenoxydul .	0,01985	0,01515	0,08067	0,01740	0,09165
Schwefels. Natron .	0,28217	0,28870	0,22887	0,59521	0,02796
„ Kalk . .	0,83816	0,94979	0,73602	0,18416	0,00268
„ Magnesia .	1,08369	0,70716	0,76830	1,10994	0,00243
Kieselerde . . .	0,01203	0,01008	0,00937	0,01503	Spur
Organische Substanzen	?	?	?	?	?
Im Ganzen fixe Bestandtheile, direct bestimmt	3,30500	3,04040	2,82040	3,51832	0,42193
Freie und halbgebundene Kohlensäure . .	685,4cc	759,78cc	930,96cc	653,55cc	1447,35cc

Scherfel (3) fand in dem *Schmekser* Mineralwasser (Temperatur 6°, spec. Gew. 1,00036) für 100000 Th. Wasser 0,2298 schwefels. Kali, 0,3761 schwefels. Natron, 0,1224

(1) J. pr. Chem. LXV, 457. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1855, Nr. 2, 314. — (3) Wien. Acad. Ber. XVII, 449; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 41.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Ungarische.

Chlornatrium, 1,5515 zweifach-kohlens. Natron, 0,2101 zweifach-kohlens. Magnesia, 1,6888 zweifach-kohlens. Kalk, 0,1662 zweifach-kohlens. Eisenoxydul mit Thonerde, 3,5089 Kieselerde und 177,5231 freie Kohlensäure (bei der Quellentemperatur auf 1 Vol. Wasser 0,9231 Vol. freie Kohlensäure).

Siebenbürgische.

Folberth (1) untersuchte von den Soolquellen bei *Bassen* im Medwischer Bezirke die Ferdinandsquelle *A* und die Felsenquelle *B*. Er fand für 1000 Th. Wasser (die freie Kohlensäure ist für die Quellentemperatur in Cubikcentimetern für 1 Liter Wasser angegeben) :

	A	*B*
Temperatur	12°,5	15°
Spec. Gewicht	1,02980	1,03380
Chlornatrium	37,1205	40,2757
Chlormagnesium	1,5952	1,8614
Chlorcalcium	1,4832	2,0766
Bromnatrium	0,0111	0,0134
Jodnatrium	0,0395	0,0294
Schwefels. Magnesia	0,0556	0,1172
Kohlens. Natron	0,6481	0,0595
Zweifach-kohlens. Kalk	0,3244	0,3433
„ „ Magnesia	0,0394	0,0875
„ „ Eisenoxydul	0,0153	0,0107
Basisch-phosphors. Thonerde	—	0,0222
Kieselerde	Spur	0,0333
Organische Substanz	Spur	Spur
Summe	41,4818	44,9302
Freie Kohlensäure	54,98cc	258,52cc

Das der Ferdinandsquelle entströmende Gas enthielt Sumpfgas mit kleinen Mengen Kohlensäure.

Amerikanische.

T. S. Hunt (2) machte Mittheilungen über seine Untersuchungen von Mineralquellen in *Canada* und über seine Ansichten bezüglich der Entstehung derselben. Einige seiner Resultate haben wir schon früher (3) besprochen;

(1) Verhandl. und Mittheil. des siebenbürg. Vereins f. Naturwissenschaften 1855, Nr. 7. — (2) Compt. rend. XL, 1348; XLI, 300. — (3) Jahresber. f. 1849, 621. 792; f. 1850, 629; f. 1851, 669.

über andere, jetzt nur kurz angegebene werden wir berichten, wenn sie ausführlicher vorliegen. — A. A. Hayes (1) veröffentlichte seine Untersuchungen über die organischen Substanzen, welche in dem aus dem Cochituate-See nach *Boston* geleiteten Wasser enthalten waren. Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Amerikanische.

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 257.

Gold. mittel (Potasche und Kochsalz) geschmolzen wird, mengt sich das Iridium gröfstentheils der Schlacke bei. — Um das in iridium- und eisenhaltigen Schlacken enthaltene Gold und Silber frei von Iridium zu erhalten, empfiehlt d'Hennin (1), erstere mit schwarzem Flufs und dem gewöhnlichen, aus Borax, Weinstein, Kohle und Bleiglätte zusammengesetzten Flufs unter Zusatz von etwas arsens. Natron zu schmelzen, wo sich nach dem Erkalten das das Gold und Silber enthaltende Blei leicht von einer darüber befindlichen grauen, aus Arsen, Eisen und dem Iridium bestehenden metallischen Masse trennen lasse.

Blei. Nach W. Cookson's (2) patentirtem Verfahren zum Ausbringen des Bleis aus dem Bleiglanz wird letzterer mit metallischem Eisen unter Zusatz von etwas kohlens. Alkali und Kohlenpulver bis zur Abscheidung des metallischen Bleis erhitzt, und das sich hierbei bildende Schwefeleisen (nach dem Zerfallen desselben an feuchter Luft, Formen der mit Wasser zu dickem Brei angerührten Substanz und Trocknen der geformten Stücke) wie Schwefelkies zur Erzeugung von schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation gebrannt; das bei letzterem Processe rückständig bleibende Eisenoxyd soll zermahlen und mit Kohlenpulver gemengt an der Stelle des metallischen Eisens zur Bearbeitung neuer Mengen Bleiglanz verwendet werden.

Ein Verfahren zur Reinigung des Hartbleis, wobei namentlich das in dem letzteren enthaltene Antimon gewonnen werden soll, liefsen sich Pontifex und Glafsford (3) in England patentiren.

Zink. Lesoinne (4) beschrieb zur Gewinnung des Zinks aus

(1) Compt. rend. XL, 1203; Instit. 1855, 194. — (2) London Journ. of Arts, January 1855, 40; Chem. Gaz. 1855, 60; J. pr. Chem. LXV, 121; Dingl. pol. J. CXXXV, 235. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, March 1855, 215 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 147. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel, Août 1855, 86 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 275.

seinen Erzen ein Verfahren, das im Wesentlichen in der Behandlung der Zinkerze in einem Schachtofen besteht, in welchen ein Gemenge von Brennmaterial, Erz und Zuschlag von oben aufgegeben und worin die Verbrennung durch die atmosphärische Luft und vorzugsweise durch ein Gebläse unterhalten wird; nach Abschlufs der Ofengicht entweichen die gas- und dampfförmigen Producte durch kalt gehaltene Kanäle, in welchen sich das reducirte Zink verdichtet. Zink.

E. C. Nicholson und D. S. Price (1) haben die Zusammensetzung der als *Brass* bezeichneten, für schlecht gehaltenen Eisenerze aus den Kohlengebirgen von Süd-Wales untersucht und gefunden, dafs unter jener Benennung mit schlechten, hauptsächlich Schwefelkies enthaltenden Erzen auch gute, wenig Schwefelkies und hauptsächlich kohlens. Eisenoxydul enthaltende zusammengeworfen werden. — Nicholson und Price (2) haben ferner Untersuchungen mitgetheilt über den vermeintlichen Einflufs heifser Gebläseluft auf einen gröfseren Phosphorgehalt des Roheisens (3). Sie fanden in Roheisen, welches aus Thoneisensteinen einerseits mit kaltem, andererseits mit auf 315° erhitztem Winde ausgeschmolzen war, im Wesentlichen denselben Phosphorgehalt (0,6 bis 0,8 pC.); eine Abhängigkeit desselben von der Temperatur des Windes stellte sich keineswegs heraus. Bezüglich des Details der Versuche von Nicholson und Price über die Reduction der Phosphorsäure bei dem Reduciren von Eisen und über die Zusammensetzung von Hohofenschlacken auf die Abhandlung verweisend, führen wir nur noch als Schlufsfolgerungen der genannten Chemiker an: 1) dafs man bei den Schmelzproben der Eisenerze Eisen.

(1) Chem. Gaz. 1855, 439; J. pr. Chem. LXVII, 380. — (2) Phil. Mag. [4] X, 423; Chem. Centr. 1856, 17; Dingl. pol. J. CXXXIX, 124; J. pr. Chem. LXVII, 497. — (3) Namentlich Wrightson (Jahresber. f. 1849, 623) war zu dem Schlusse gekommen, heifs erblasenes Eisen enthalte mehr Phosphor als kalt erblasenes.

Eisen. allen Phosphor der phosphors. Salze im Regulus findet; 2) dafs bei dem Ausschmelzen der gewöhnlichen Eisenerze, der Thoneisensteine, Kohleneisensteine, Rotheisensteine u. a., das erzeugte Roheisen, wenn es graues ist, allen Phosphor des Erzes enthält, der Hohofen mag mit heifsem oder kaltem Wind betrieben werden; 3) dafs die Schlacke Phosphorsäure in bestimmbarer Menge enthalten kann, wenn weifses Roheisen erzeugt wird.

Darüber, welche Zusammensetzung für die Hohofenschlacken zweckmäfsig zu erzielen ist, und über die Beschickung der Hohöfen nach stöchiometrischen Grundsätzen hat Lindauer (1) Bemerkungen mitgetheilt. — Verfahrungsarten zur Aufbereitung der beim Puddeln und Frischen des Roheisens abfallenden Schlacken, behufs ihres Verschmelzens in Hohöfen, liefs sich F. C. Calvert (2) in England patentiren. — In einer auf der Königshütte in Schlesien bei Versuchen zur gleichzeitigen Erzeugung von Zink und Eisen im Hohofen erhaltenen Schlacke, welche die schon früher beobachtete Erscheinung des Zerfallens zu Staub beim Erkalten zeigte, fand R. Meyer (3) 28,8 pC. Kieselerde, 56,3 Kalk, 12,3 Thonerde, 0,7 Eisen, 1,1 Schwefel, 0,5 Magnesia, 0,5 Kohle, 0,9 Wasser. — Ueber krystallinische Hohofenschlacken vgl. den Bericht über Mineralogie.

Legirungen. Ueber Metalllegirungen vgl. S. 326 ff. Levol (4) machte weitere Mittheilungen über die Anwendung der durch ihre Homogeneïtät ausgezeichneten Legirung Ag_3Cu_4 (5) zu Münzen. Lafond (6) gab eine Zusammenstellung der Zusammensetzungen von Bronzen und von anderen, namentlich zu Maschinentheilen dienenden Metalllegirungen.

(1) Dingl. pol. J. CXXXV, 125. — (2) Chem. Gaz. 1855, 279; aus d. Repertory of Patent-Inventions, June 1855, 539 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 456. — (3) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 66 in Pharm. Centr. 1855, 127. — (4) Aus d. Bull. de la soc. d'encourag. Avril 1855, 227 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 452. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 768. — (6) Aus Armengaud's Génie industr. Décembre 1854, 302 in Dingl. pol. J. CXXXV, 269; Pharm. Centr. 1855, 456.

H. Ludwig (1) fand in einem ausgezeichneten Spiegelmetall 28,7 pC. Zinn und 69,0 Kupfer, eine kleine Menge Arsen, kein Silber, Blei, Wismuth, Zink, Eisen. Ruolz und Fontenay (2) liefsen sich ein Verfahren zur Darstellung einer silberähnlichen Legirung aus Kupfer, Nickel und Silber in England patentiren. Uricoechea (3) untersuchte zwei goldene Götzenbilder der Urbewohner von Neu-Granada; er fand in dem einen 54,63 pC. Gold, 16,31 Silber, 29,31 Kupfer und in dem anderen 45,91 pC. Gold, 10,55 Silber, 43,70 Kupfer. Für Letternmetall von gröfserer Härte, Zähigkeit und Dauerhaftigkeit als das gewöhnliche empfiehlt J. R. Johnson (4) 1 Th. Antimon auf 3 Th. reines oder mit nur wenig Blei versetztes Zinn zu nehmen. A. Vogel d. j. (5) fand in der Masse s. g. Compositionsfeilen (die bei dem Poliren kleinerer Metallgegenstände zum Auftragen des Polirroths dienen) 64,4 pC. Kupfer, 17,6 Zinn, 8,0 Zink und 8,6 Blei, und empfiehlt zur Darstellung dieser Legirung, 8 Th. Kupfer, 2 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 1 Th. Blei unter einer Boraxdecke zusammenzuschmelzen.

Legirungen.

Ueber Verfahren, metallische Gegenstände mit anderen Metallen auf galvanischem Wege zu überziehen, sind mehrfache Mittheilungen gemacht worden: von Briant (6) über Vergolden; von Hossauer (7) über Verkupfern, Vergolden, Versilbern und Bronziren von Zink, Zinn, Blei, Eisen und Stahl, nach Anleitungen von Balard und Usiglio; von R. Böttger (8) über Jewreinoff's Ver-

Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 271. — (2) Chem. Gaz. 1855, 238; J. pr. Chem. LXVI, 378; Dingl. pol. J. CXXXVII, 440. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 246; Pharm. Centr. 1855, 399. — (4) Chem. Gaz. 1855, 180; J. pr. Chem. LXV, 250; Dingl. pol. J. CXXXVI, 464. — (5) Dingl. pol. J. CXXXVI, 458; N. Jahrb. Pharm. IV, 138; Pharm. Centr. 1855, 863. — (6) Aus d. Bull. de la soc. d'encourag. 1854, Août, 506 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 58; Pharm. Centr. 1855, 493; Chem. Gaz. 1855, 153. — (7) Aus d. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen, 1855, 2. Lief. in Dingl. pol. J. CXXXVII, 118; Pharm. Centr. 1855, 651. — (8) Aus d. Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1853-1854 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 464.

fahren, Kupfer und Messing zu platiniren; von Roseleur und Lanaux (1) über Platiniren der Metalle; von Roseleur und Boucher (2) über Verzinnen der Metalle; von G. Gore (3) über die Hervorbringung metallischer Niederschläge und Ueberzüge im Allgemeinen.

Säuren; Basen; Salze. Borsäure.

Péchiney-Rangot (4) hat eine Beschreibung veröffentlicht, wie die Borsäure in Toskana gewonnen wird, und einige Vorschläge gemacht, die Production dieser Säure zu vergröfsern.

Schwefelsäure.

Für die Gewinnung der Schwefelsäure aus schwefels. Kalk oder anderen schwefels. Salzen schlägt Margueritte (5) vor, die durch Zersetzung von phosphors. Bleioxyd mittelst Salzsäure erhaltene und vom Chlorblei getrennte Phosphorsäure mit schwefels. Kalk (oder schwefels. Baryt u. a.) zu glühen, wo die Schwefelsäure ausgetrieben wird, den entstehenden phosphors. Kalk durch Kochen mit Wasser und dem vorher erhaltenen Chlorblei wieder zu phosphors. Bleioxyd umzuwandeln, dieses wieder mittelst Salzsäure zu zersetzen u. s. w.

Hinsichtlich der Erzeugung schwefliger Säure (zur Darstellung von Schwefelsäure in Bleikammern) aus Einfach-Schwefeleisen, das als Nebenproduct bei anderen technischen Operationen erhalten wird, vgl. S. 848 und 856.

Schwefels. Natron.

Die Brüder Tissier (6) haben ein gute Dienste leistendes Verfahren beschrieben, die sauren Dämpfe der mit

(1) Polytechn. Centralbl. 1855, 57; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 318. Bemerkungen von R. Böttger in dessen polytechn. Notizblatt 1855, Nr. 4; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 318. — (2) Polytechn. Centralbl. 1854, 1319; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 317; J. pr. Chem. LXV, 250; Chem. Gaz. 1855, 76; vgl. Jahresber. f. 1854, 780. — (3) Pharm. J. Trans. XIV, 464. 507; XV, 21. 59. 105. 154. 211. 274. — (4) J. pharm. [3] XXVIII, 358; XXIX, 16. — (5) An dem S. 858 angef. Ort. — (6) Compt. rend. XLI, 1045; Cosmos VII, 665; Dingl. pol. J. CXXXIX, 78.

grofsen Kaminen versehenen chemischen Fabriken zurückzuhalten; es beruht darauf, zwischen dem Hauptzug und dem grofsen Kamin der Fabrik eine Art Kalkofen einzuschalten, der durch eine besondere Feuerung zu der die Absorption der sauren Gase am meisten begünstigenden Temperatur erhitzt wird. Schwefels. Natron.

Ramon de Luna (1) verwendet die an mehreren Orten Spaniens natürlich vorkommende schwefels. Magnesia an der Stelle freier Schwefelsäure zur Zerlegung des Kochsalzes. Bei dem Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia und 1 Th. Kochsalz zum Rothglühen entwickelt sich Salzsäure; der Rückstand besteht im Wesentlichen aus Magnesia und schwefels. Natron, welches letztere durch heifses Wasser ausgezogen und von etwas unzersetzt gebliebener schwefels. Magnesia durch Zusatz von etwas Kalkmilch leicht befreit wird. Ebenso kann Chlor bereitet werden durch Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz, Braunstein und schwefels. Magnesia. Wird verwitterte oder theilweise getrocknete schwefels. Magnesia mit der Hälfte ihres Gewichts an salpeters. Kali oder Natron stark erhitzt, so geht neben vielen salpetrigen Dämpfen Salpetersäure über.

Margueritte (2) hat folgendes Verfahren zur Darstellung von schwefels. Natron aus Kochsalz und schwefels. Kalk oder schwefels. Magnesia angegeben. Aequivalente Mengen schwefels. Bleioxyd (durch Rösten von Bleiglanz erhalten) und Kochsalz werden anhaltend einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, wo das Gemenge schmilzt und Zersetzung eintritt; es hinterbleibt schwefels. Natron (wel-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 341; Compt. rend. XLI, 95; Instit. 1855, 257; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 104; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 288; Pharm. Centr. 1855, 574; J. pr. Chem. LXVI, 256. Nähere Angaben über das Detail der Operationen (1856) in Ann. ch. phys. [3] XLVII, 176. — (2) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 1459 in Pharm. Centr. 1855, 910; Chem. Gaz. 1856, 51.

Schwefels. Natron. ches später von etwas unzersetzt gebliebenem schwefels. Bleioxyd durch Auslaugen getrennt wird) und Chlorblei verflüchtigt sich, dessen Dämpfe in einem geeigneten Condensationsraum verdichtet werden. Das so erhaltene Chlorblei wird zerrieben mit einer angemessen verdünnten Lösung von schwefels. Magnesia oder gypshaltigem Wasser zusammengebracht und darin suspendirt erhalten, wo es wieder zu schwefels. Bleioxyd wird, das (zusammen mit dem bei dem Auslaugen des schwefels. Natrons ungelöst gebliebenen) zur Zersetzung neuer Mengen Kochsalz dient u. s. f. Dieselbe Menge Blei soll öfters dazu dienen können, die Schwefelsäure aus schwefels. Magnesia oder schwefels. Kalk auf das Natron aus Kochsalz in dieser Weise zu übertragen.

Natron. Soda. Zur directen Erzeugung von caustischem Natron oder Soda aus Kochsalz giebt Marguerittte das Verfahren an, Kochsalz mit pyrophosphors. Blei- oder Zinkoxyd bis zur Verflüchtigung des entstehenden Chlorbleis oder Chlorzinks zu erhitzen, aus dem Rückstand das pyrophosphors. Natron auszuziehen (wo etwas unzersetztes pyrophosphors. Blei- oder Zinkoxyd zurückbleibt), die Lösung desselben mit Kalk zu behandeln, von dem sich bildenden unlöslichen pyrophosphors. Kalk die Natronlösung zu trennen, und aus dieser Aetznatron oder kohlens. Natron darzustellen. Den pyrophosphors. Kalk soll man mit dem (durch Verdichten der Dämpfe erhaltenen) Chlorblei oder Chlorzink behandeln und so neben Chlorcalcium wieder pyrophosphors. Blei- oder Zinkoxyd erhalten, das zur Zersetzung weiterer Mengen Kochsalz dient. Andere Vorschläge von Maguerittte gehen darauf hinaus, phosphors. Kalk durch Schwefelsäure zu zerlegen, mittelst der so erhaltenen Phosphorsäure Kochsalz in der Hitze zu zerlegen, aus der Lösung des dabei sich bildenden pyrophosphors. Natrons das Natron mittelst Kalk frei zu machen, und aus dem hierbei entstehenden pyrophosphors. Kalk durch Schwefelsäure die Phosphorsäure für wiederholte Operationen in derselben Art abzuscheiden; oder

phosphors. Bleioxyd durch Salzsäure zu zersetzen, mittelst der vom Chlorblei getrennten Phosphorsäure Kochsalz zu zersetzen, aus dem pyrophosphors. Natron mittelst Kalk wiederum Natron und pyrophosphors. Kalk zu machen, letzteren durch Kochen mit Wasser und dem Chlorblei wieder in phosphors. Bleioxyd umzuwandeln, dieses wieder durch Salzsäure zu zersetzen u. s. w. Soda.

W. Blythe und E. Kopp (1) glühen zum Zweck der Sodafabrikation das schwefels. Natron statt mit Kohle und kohlens. Kalk, mit Kohle und Eisenoxyd (an der Stelle des Eisenoxyds kann bei der ersten Operation auch Eisenspath oder Magneteisenstein oder Eisenfeile, im letzteren Falle mit vermindertem Zusatz von Kohle, angewendet werden). Sie wenden auf 2½ Centner schwefels. Natron 1¼ bis 1¾ Centner Eisenoxyd und 114 bis 120 Pfund Kohle an (auf 9 Th. reines trockenes schwefels. Natron sind nicht weniger als 5 Th., besser etwas mehr, Eisenoxyd zu nehmen, so dafs aller Schwefel des schwefels. Salzes zu Einfach-Schwefeleisen werden kann; das Eisenoxyd soll frei von Kalk sein; die Kohle soll nur in solcher Menge angewendet werden, dafs in dem zunächst zu erhaltenden Product noch eine kleine Menge unzersetzten schwefels. Natrons enthalten ist). Das Gemenge dieser gepulverten Substanzen wird wie bei der gewöhnlichen Sodabereitung in einem Ofen geschmolzen und bearbeitet, und die Masse, wenn sie homogen geworden ist, in eiserne Kasten herausgezogen. Die Klumpen des abgekühlten Products zerfallen der Luft ausgesetzt unter Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und Wasser (rascher noch bei Zuleiten von Kohlensäure und Wasserdampf) zu einem schwärzlichen Pulver; damit dieses nicht in Berührung mit dem noch unzerfallenen Theil der Klumpen bleibe und durch Sauerstoffabsorption eine allzugrofse Erhitzung eintrete, läfst man die Klum-

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 1128 in Pharm. Centr. 1855, 686; Sill. Am. J. [2] XXI, 120.

Soda. pen auf einem Rost zerfallen und entfernt das durch die Zwischenräume desselben abfallende Pulver von Zeit zu Zeit. Das durch Zerfallen der Klumpen erhaltene graue oder schwärzlich-graue Pulver wird mit Wasser methodisch ausgelaugt. Die Lauge wird wie gewöhnlich auf krystallisirte oder calcinirte Soda verarbeitet. Der unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, das nach dem Auswaschen und Trocknen bei Rothglühhitze geröstet wird, wo schweflige Säure entsteht, die zur Erzeugung von Schwefelsäure benutzt wird, und Eisenoxyd zurückbleibt, welches wiederum zur Zersetzung von Glaubersalz in Anwendung kommt.

Delanoue (1) schlägt vor, den Rückstand vom Auslaugen der in der gewöhnlichen Weise dargestellten rohen Soda in der Art zu verwerthen, dafs man ihn unter Zusatz von Schwefel mit Wasser koche und so lösliches Mehrfach-Schwefelcalcium darstelle, welches zur Bereitung von Schwefelmilch, zum Schwefeln von Pflanzen, zu Metallfällungen u. a. dienen könne.

Baryt und Barytsalze. Kuczynski (2) liefs sich ein Verfahren zur Bereitung des Schwefelbaryums und der Barytsalze in England patentiren, nach welchem eine vollständigere Umwandlung des schwefels. Baryts durch die Kohle und Schmelzen der Masse durch einen Zusatz von Kochsalz (200 Th. Kochsalz zu 100 gemahlenem Schwerspath und 15 Th. Kohlenpulver) erzielt werden soll (3). Die im Flammofen geschmolzene Masse wird nach dem Auslaufen und Abkühlen in heifsem Wasser gelöst, die schwefelbaryumhaltige Lösung mit etwas überschüssigem Zinkoxyd oder Kupferoxyd gekocht, und aus der vom Schwefelmetall getrennten (noch

(1) Compt. rend. XL, 702; Instit. 1855, 106; Dingl. pol. J. CXXXVII, 207. — (2) Aus dem Repertory of Patent-Inventions, February 1855, 151 in Dingl. pol. J. CXXXV, 455. — (3) Dieser Zusatz war schon früher vorgeschlagen worden; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 146.

alles Kochsalz enthaltenden) Flüssigkeit der Baryt auskrystallisiren gelassen oder mittelst Kohlensäure ausgefällt.

Salmiak. J. Roth (1) beschrieb einen Apparat, das in den von der Leuchtgasfabrikation herrührenden ammoniakalischen Flüssigkeiten enthaltene Ammoniak mit Salzsäure zu festem Salmiak zu vereinigen; er läfst die bei dem Erwärmen der concentrirten Ammoniakflüssigkeit und von Salzsäure sich entwickelnden Gase nach dem Trocknen in einem Condensationsraum zusammentreten.

Alaun. J. Wilson d. j. (2) hat unter R. D. Thomson's Leitung Untersuchungen angestellt über die Alaunfabrikation, namentlich wie sie zu Hurlet in Schottland betrieben wird. Der hier zur Alaunbereitung verwendete Alaunschiefer (3), ein mit kohligen Theilen durchdrungener und Schwefelkies enthaltender Thonschiefer, ergab in einer Probe (von 2,54 spec. Gew.) die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	FeS_2	HO	C	H	N	Summe
48,28	26,96	3,72	2,38	Spur	0,24	11,13	2,02	3,98	1,07	0,62	100,4

Der Alaunschiefer ist im frischen Zustand sehr hart, wird aber der Luft ausgesetzt bald zersetzt (4). Er wird

(1) J. pharm. [3] XXVII, 102. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 413. — (3) In der Richtung von oben nach unten zeigen sich in einem Schacht bei Hurlet folgende Schichten : 4″ Eisenstein, 1′9″ schlechterer Alaunschiefer (s. g. *Duff bed*), 4′6″ Kalkstein, 1′6″ eigentlicher Alaunschiefer, 5′3″ Kohle. — (4) Früher liefs man den gebrochenen Alaunschiefer in der Grube, deren Temperatur zwischen 15 und 21° schwankt, mehrere Jahre liegen, wo allmälig eine weifse asbestartige Substanz (Haarsalz, Federalaun) auswitterte, [in solcher Substanz fand Wilson durchschnittlich 8,30 pC. Thonerde, 18,44 Eisenoxydul, 34,40 Schwefelsäure, 38,41 Wasser, ungefähr entsprechend dem Aequivalentverhältnifs Al_2O_3, 3 SO_3 + 4 (FeO, SO_3) + 34 HO]; das zersetzte Erz wurde dann ausgelaugt (der unlösliche Rückstand gab bei längerer Einwirkung der Luft neue Mengen löslicher Salze), die Lauge eingedampft, der Vitriol auskrystallisiren gelassen, und aus der Mutterlauge durch Zusatz eines Kali- oder Ammoniaksalzes Alaun gewonnen. Dieses Fabrikationsverfahren ist jetzt verlassen. — Ebenso ist das während einiger Jahre (1836 und die folgenden Jahre) in Anwendung gekommene Verfahren verlassen, den an

Alaun. mit Reifsig und Kohle in grofse Haufen geschichtet, der Haufen in Brand gesetzt und der Brand durch Decken so langsam geleitet, dafs die Röstung 12 bis 18 Monate dauert. Das geröstete Erz, wie es zum Auslaugen verwendet wird, ergab durchschnittlich :

75,57 pC. Unlösliches :					24,76 pC. Lösliches :				
SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO
36,79	14,34	21,53	2,91	Spur	8,87	2,08	1,68	1,19	10,94

Das geröstete Erz wird 3- bis 4 mal mit Mutterlauge von der Alaunkrystallisation (aus dieser Mutterlauge stammt das Chlor und das Kali in der zweitfolgenden Tabelle) und dann mit reinem Wasser, im Ganzen 4- bis 8 mal, ausgezogen. In ausgezogenem Erz, welches weiterer Behandlung mit Wasser nicht mehr würdig ist und zum Decken der Rösthaufen angewendet wird, fand Wilson :

90,52 pC. Unlösliches :				10,20 pC. Lösliches :			
SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	HO
40,39	17,25	30,66	2,22	1,92	0,92	1,00	6,36.

Wilson fand für die Zusammensetzung der bei den vier ersten Auszügen eines gerösteten Erzes (1) erhaltenen Flüssigkeiten, die in je 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) enthaltenen Bestandtheile in Grains ausgedrückt :

Schwefelkies ärmsten Alaunschiefer in einem Reverberationsofen zu glühen, gepulvert mit heifser verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, die Lösung abzudampfen und ihr Alkali in gewöhnlicher Weise zuzusetzen. Das schwefels. Ammoniak stellte man damals in der Art dar, dafs man die bei der Bereitung von Leuchtgas erhaltene wässerige Flüssigkeit in die Mutterlauge vom Alaun destillirte, wo sich Eisenoxyd und Schwefeleisen ausschied und eine Lösung von schwefels. Ammoniak erhalten wurde. — Aus dem Gestein in den Gruben effloreścirte auch manchmal ziemlich reine schwefels. Magnesia in langen spröden Nadeln; in solchen fand Wilson 33,17 pC. Schwefelsäure, 15,42 Magnesia, 1,28 Eisenoxydul, 0,23 Thonerde, 49,91 Wasser, der Formel MgO, $SO_3 + 7\,HO$ nahe entsprechend. — (1) Das Erz, welches für diese Auslaugungen in Anwendung kam, mufste ein anderes sein, als das vorher untersuchte; es enthielt Magnesia und keinen Kalk.

Alaun.

Sp. Gew.	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	Cl	MgO	KO	Summe
1) 1,188	933,05	346,75	194,59	73,18	27,44	14,13	75,67	1664,81
2) 1,129	595,05	118,68	149,99	126,92	42,85	14,83	60,98	1109,30
3) 1,100	456,90	112,42	59,42	85,11	38,54	16,06	28,90	797,35
4) 1,090	415,35	53,31	91,50	138,45	36,60	21,48	27,05	783,74

Die ausgezogene Flüssigkeit wird in gemauerten Räumen, so dafs Flamme und heifse Luft über die Oberfläche der Flüssigkeit hinstreichen, abgedampft (dabei scheidet sich eine bräunliche Substanz aus; in einer solchen fand Wilson über 50 pC. Schwefelsäure, 25 Eisenoxyd, 3 bis 4 Thonerde); wenn sie 1,325 bis 1,350 spec. Gew. erlangt hat, wird sie in grofse aus Steinen aufgeführte Krystallisationsbehälter abgelassen, hier mit der geeigneten Menge Chlorkalium oder schwefels. Ammoniak (gelöst oder in festem Zustand) gemischt und krystallisiren gelassen. Nach etwa einer Woche haben sich braune Krystalle *A* abgeschieden; die davon getrennte Flüssigkeit giebt reinere Krystalle *B* und eben solche werden auch erhalten durch Umkrystallisiren der Krystalle *A* aus der Mutterlauge von den Krystallen *B*; die Krystalle *B* werden nochmals umkrystallisirt und geben verkäuflichen Alaun *C*. Wilson fand in verschiedenen Krystallisationen :

	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NH_3	HO	Cl
A	34,33	6,44	4,52	2,33	2,81	49,31	0,36
B	36,08	9,60	0,88	0,78	3,83	48,88	Spur
C	35,57	11,40	Spur	0,83	3,42	48,78	—

3 Th. Alaunschiefer geben 1 Th. verkäuflichen Alaun. — Wir übergehen, was Wilson über die Alaunfabrikation in Schweden mittheilt, und führen nur noch an, dafs er in einer Probe von s. g. concentrirtem Alaun (schwefels. Thonerde) von Patinson und Co. in Newcastle (dargestellt durch Behandeln von Thon mit Schwefelsäure, Ausfällen des Eisens aus der Lösung mittelst Ferrocyannatriums, Eindampfen der vom ausgeschiedenen Berlinerblau getrennten Flüssigkeit) fand : 18,78 pC. Thonerde, 38,27 Schwefelsäure und (aus dem Verlust) 42,95 Wasser, oder auf 1 Aeq. Thonerde 2,6 Aeq. Schwefelsäure und 13,2 Aeq. Wasser.

Schwefels. Thonerde.

Chroms. Salze. Es wurde veröffentlicht ein übersichtlicher Bericht über mehrere in neuerer Zeit in Vorschlag und Anwendung gekommene Verfahren zur Darstellung von chroms. Salzen (1), ein anderer über die Verfahren zur Darstellung von gelbem und rothem Blutlaugensalz, Berlinerblau, Cyankalium u. a. (2). Ferner ist das Verfahren zur Blutlaugensalzfabrikation beschrieben worden, welches sich Bramwell (3) in England patentiren liefs und wobei statt kohlens. Alkalien schwefels. Alkalien oder Schwefelalkalimetalle nebst Eisen (so dafs sich der Schwefel als unlösliches Schwefeleisen ausscheide) angewendet werden sollen. Reindel (4) empfahl, bei der Blutlaugensalzfabrikation statt des theureren kohlens. Kalis die wohlfeilere Soda anzuwenden und Ferrocyannatrium zu fabriciren. W. Stein (5) machte Mittheilungen über holländisches und französisches Bleiweifs, namentlich die verschiedene Deckkraft beider, ohne indefs in dieser Beziehung zu zuverlässigen Resultaten zu kommen; ferner über Bleizuckerfabrikation (6).

Blutlaugensalz, Berlinerblau u. a. — Bleiweifs. — Bleizucker.

Schiefspulver. A. Vogel d. j. (7) hat einige Versuche über die gasförmigen Producte der Schiefspulver-Detonation angestellt. Bei der Verpuffung von Schiefspulver (diese wurde sehr allmälig in einem erhitzten ɕ-förmigen Rohre vorgenommen) bildet sich, auch wenn die Bestandtheile desselben ammoniakfrei sind und das Pulver selbst bei 140 bis 150° im luftleeren Raume getrocknet wurde, etwas Ammoniak, wohl auf Kosten des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffes; Vogel läfst es unentschieden, ob es als Schwefelammonium und kohlens. Ammoniak, oder auch in freiem Zustand

(1) Pharm. J. Trans. XV, 32. 66. — (2) Pharm. J. Trans. XV, 219. 278. 421. 511. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, January 1855, 74 in Dingl. pol. J. CXXXV, 453. — (4) Dingl. pol. J. CXXXV, 452. — (5) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 513 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 128. — (6) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 66 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 376. — (7) Aus d. gelehrten Anzeigen d. k. bayerischen Acad. d. Wissensch. 1855, Nr. 9 u. 10 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 156.

in dem bei der Schiefspulverdetonation sich entwickelnden Gase enthalten sei. Ammoniakbildung war auch bei dem Verpuffen eines Gemenges von vorher weifsgeglühtem Kienrufs und geschmolzenem Salpeter wahrnehmbar. Kohlenoxydgas befand sich weder in dem Gasgemenge, welches sich bei Verpuffung eines auf 100 Th. Salpeter 15,86 Schwefel und 17,76 Kohle (auf 1 Aeq. KO, NO_5 1 Aeq. S und 3 Aeq. C) enthaltenden Schiefspulvers bildete, noch in dem Gasgemenge von der Detonation eines gekörnten Gemenges von 1 Aeq. KO, NO_5 und 4 Aeq. Kohle; die im ersteren Falle frei werdende Menge Stickgas betrug nur unerheblich weniger, als die nach der Gleichung $KO, NO_5 + S + 3C = KS + 3CO_2 + N$ sich theoretisch berechnende. Schiefspulver.

Zimmer (1) fand, dafs bei dem von Fresenius (2) empfohlenen Zusatz von Soda zum (gypshaltigen) Wasser, um das Ansetzen von Kesselstein in Dampfkesseln zu verhüten, die Kesselwände stark angegriffen werden, wohl durch den Cyangehalt der käuflichen Soda. Verhütung von Kesselstein.

Ueber die Entglasung des Glases vgl. S. 367 ff., über die Färbung des Glases durch die alkalischen Schwefelmetalle S. 370 f., über Glas, das bei Einwirkung der Masse hessischer Tiegel auf Marmor entstanden war, S. 370. Glasbereitung; Töpferei; Mörtel. Glas.

Aus Bemerkungen H. Ludwig's (3) über antike und moderne Gläser entnehmen wir die Analyse eines französischen Kronglases von Maës (spec. Gew. 2,684), in welchem er fand:

SiO_3	ZnO	PbO	Fe_2O_3	CaO	Alkalien und BO_3
56,61	13,50	4,11	0,40	0,70	24,68 pC. *)

*) aus dem Verlust bestimmt. — Aufserdem Spuren von Arsen.

(1) Aus d. Hannov. polyt. Wochenzeitung 1854 in Arch. Pharm. [2] LXXXII, 117; Pharm. Centr. 1855, 448. — (2) Jahresber. f. 1853, 734. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 14; Pharm. Centr. 1855, 525.

Töpferei.

H. Ludwig (1) untersuchte auch gebrauchte Thonzellen für galvanische Apparate und den Thon vom Forste bei Jena, aus welchem jene Zellen wahrscheinlich verfertigt waren.

Porcellan; Steingut.

Vielguth (2) fand in Nymphenburger Porcellan (einem Stück einer Abdampfschale, nach Beseitigung der Glasur) die unter *A*, in der Masse der Brennkapseln derselben Fabrik (einem Stück eines daraus bereiteten chemischen Oefchens) die unter *B* angegebenen Procentmengen an Bestandtheilen :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
A	72,80	18,40	2,50	3,30	0,30	1,84	0,65	—	99,79
B	63,95	27,71	4,15	0,74	2,17	—	—	1,25	99,97

Gentele machte Mittheilungen über das Verhalten einiger Körper bei höherer Temperatur, insbesondere mehrerer Farbkörper unter der Glasur für Steingut (3); ferner über die Herstellung einiger besonderen Farben (der s. g. *flowing colours*) und des Goldlüsters auf Steingut und englischem Porcellan (4).

Hydraulischer Mörtel.

Vicat (5) giebt als Resultat neuerer Untersuchungen kurz an, dafs hydraulischer Mörtel, welcher dem Meerwasser unter allen Umständen widerstehe, bereitet werden könne durch mäfsiges Glühen von fein gepulvertem feuerfestem Thon und Verbinden dieser künstlichen Puzzolane mit 10 bis 15 pC. caustischer Magnesia an der Stelle des Kalkes.

Hydraulischer Kalk.

Knaufs (6) untersuchte einige englische hydraulische Kalke (*b*), die Kalksteine (*a*), aus welchen sie gebrannt

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 268; Pharm. Centr. 1855, 525. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 553; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 158; Pharm. Centr. 1855, 815. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 205; Pharm. Centr. 1855, 327; Chem. Gaz. 1855, 252. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVII, 278. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLV, 112. — (6) Aus dem Württembergischen Gewerbeblatt 1855, Nr. 4 in Dingl. pol. J. CXXXV, 361; Pharm. Centr. 1855, 244; Chem. Gaz. 1855, 334.

waren, und Würfel (*c*), die aus den hydraulischen Kalken angefertigt waren; das Material war von Bayley, White and Son 1851 in London ausgestellt gewesen. I*a* ist gelbbrauner, reichlich mit Kalkspath besetzter, mäſsig harter Kalkstein aus der Grafschaft Kent, giebt den s. g. Sheppy-Cement I*b*. II*a* ist ähnlich aussehender Kalkstein aus der Grafschaft Essex, giebt den s. g. Harwich-Cement II*b*. III*a* ist bläulich-grauer härterer Kalkstein aus der Grafschaft Yorkshire, giebt den s. g. Whiteby-Cement III*b*; IV*b* ist Portland-Cement (der dazu gehörige Kalkstein fehlte). Ferner untersuchte er V*a* zwei Proben Kalkstein von Horb in Württemberg und den daraus gebrannten hydraulischen Kalk V*b*. *A* sind in Salzsäure unlösliche, *B* darin lösliche Bestandtheile; als Quarz ist der durch Schwefelsäure nicht aufschlieſsbare Theil des in Salzsäure Unlöslichen bezeichnet; Kieselerde ist theils schon in löslichem Zustande vorhanden, theils aus dem in Salzsäure Unlöslichen durch Aufschlieſsen mit Schwefelsäure löslich geworden. Hydraulischer Kalk.

		I			II		
		a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
A	Quarz	6,0	6,2	8,4	12,3	8,3	3,1
	SiO_3	10,5	0,3	3,8	9,0	0,5	1,2
	Fe_2O_3	1,2	1,3	2,5	1,9 *)	1,7 *)	0,6 *)
	Al_2O_3	2,5			2,4		
		20,2	*7,8*	*14,7*	*25,6*	*10,5*	*4,9*
B	SiO_3	0,7	19,4	8,4	0,6	17,4	17,6
	Fe_2O_3	11,6 *)	9,2 *)	6,6 *)	6,3	12,4	9,5
	Al_2O_3	4,3	7,3	5,9	1,1	4,6	6,6
	CaO	29,3	48,2	42,8	32,4	46,1	36,6
	MgO	3,3	2,7	1,9	2,7	3,7	1,7
	KO	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9	1,1
	NaO	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2
	CO_2	26,8	3,4	11,8	28,4	3,6	13,5
	HO	2,8	1,0	6,9	1,8	0,7	8,3
		79,8	*92,2*	*85,3*	*74,4*	*89,5*	*95,1*
		100,0	*100,0*	*100,0*	*100,0*	*100,0*	*100,0*

*) mit einer Spur Manganoxyd.

		III			IV		V		
		a	*b*	*c*	*a*	*b*	*a*		*b*
A	Quarz	9,2	11,0	7,8	8,1	9,8	4,6	3,2	4,9
	SiO_3	8,1	2,8	1,2	0,5	0,5	6,6	4,1	1,3
	Fe_2O_3	2,1	4,4	0,4	0,8	0,3	2,2	2,1	1,2
	Al_2O_3	3,8					2,5	1,8	1,3
		23,2	*18,2*	*9,4*	*9,4*	*10,6*	*15,9*	*11,2*	*8,7*
B	SiO_3	0,5	9,1	9,2	18,9	8,0	1,4	0,8	11,9
	Fe_2O_3	2,3 *)	7,1 *)	6,1 *)	4,5	2,6	1,7	3,1	3,6
	Al_2O_3	1,6	9,8	9,5	6,5	3,3	3,1	0,8	5,6
	CaO	38,5	49,6	40,0	57,0	51,6	35,3	40,2	47,4
	MgO	1,1	1,6	1,6	2,5	1,8	5,9	4,4	9,4
	KO	0,7	0,8	1,0	1,0	0,8	0,8	1,1	1,5
	NaO	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	0,3
	CO_2	31,4	2,7	14,4	2,6	18,0	34,2	36,4	11,0
	HO	0,4	0,9	8,6	0,4	3,2	1,3	1,7	0,6
		76,8	*81,8*	*90,6*	*90,6*	*89,4*	*84,1*	*88,8*	*91,3*
		100,0	*100,0*	*100,0*	*100,0*	*100,0*	*100,0*	*100,0*	*100,0*

*) mit einer Spur Manganoxyd.

Hydraulischer Kalk.

Es ist für die Schlufsfolgerungen, welche aus der Vergleichung der zusammengehörigen Analysen hervorgehen, zu berücksichtigen, dafs Kalksteine desselben Steinbruchs und somit auch Cemente desselben Ursprungs und Namens verschiedene Zusammensetzung zeigen können. — **Knaufs** hebt zunächst für die englischen Cemente hervor, dafs bei dem Brennen der Kalksteine die Kohlensäure des kohlens. Kalks und der kohlens. Magnesia fast vollständig ausgetrieben wurde (die Cemente waren wenigstens 2 Jahre vor Anstellung der Analysen bereits gebrannt worden, und hatten wohl in der Zwischenzeit die in ihnen gefundene Kohlensäure wie das Wasser wieder aufgenommen) und der in ihnen enthaltene Thon fast vollständig aufgeschlossen wurde. Der Verlust der Kalksteine bei dem Brennen beträgt gegen 30 pC., während die hydraulischen Kalke bei dem Erhärten 12 bis 15 pC. Kohlensäure und ungefähr 8 pC. Wasser aufgenommen haben. Kalkstein, welcher bei richtigem Brennen einen guten hydraulischen Kalk liefern soll, kann 20 bis 30 pC. in Salzsäure unlösliche Bestandtheile ent-

halten; der kohlens. Kalk und die kohlens. Magnesia dürfen zusammen 60 bis höchstens 70 pC. ausmachen (die kohlens. Magnesia betrug bei den untersuchten englischen Kalksteinen höchstens 7 pC.). Von den in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen waren $\frac{3}{4}$ bis $\frac{5}{6}$ aufschliefsbare Kieselerde und Quarz; die aufschliefsbare Kieselerde macht, wo sie am geringsten vertreten ist, $\frac{1}{3}$ der in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile aus. Knaufs erörtert, dafs von dem Gehalt an aufschliefsbarer Kieselerde ohne Zweifel die zum Brennen des Kalksteins nöthige Temperatur abhängt, d. h. dafs er um so leichter zu brennen sein wird, je mehr er aufschliefsbare, an Eisenoxyd und Thonerde zu Thon gebundene Kieselerde enthält; er glaubt, dafs die Gefahr des zu starken Erhitzens beim Brennen der Kalksteine viel geringer sei, als bisher angenommen wurde, da die englischen hydraulischen Kalke bis fast zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure erhitzt waren. — Der Horber Kalkstein enthält gegenüber den englischen zu wenig Thon, der daraus bereitete hydraulische Kalk wegen unvollständigen Brennens zu viel Kohlensäure. Hydraulischer Kalk.

Bei der Anwendung des von Pettenkofer (1) zur Vergleichung der Güte hydraulischer Kalke vorgeschlagenen Mittels ergab sich, dafs dasselbe Glasgefäfs (30,8 Grm. Wasser fassend), mit den verschiedenen untersuchten hydraulischen Kalken nach dem Pulvern derselben unter Aufklopfen gefüllt, von ihnen fafste:

I *b*	II *b*	III *b*	IV *b*	V *b*
39,2	48,5	40,5	52,5	37,9 Grm.

Kuhlmann hat eine Reihe von Mittheilungen gemacht über hydraulischen Kalk, künstliche Steinbildung und verschiedene neue Anwendungen der löslichen Alkalisilicate. Verkieselung.

(1) Jahresber. f. 1849, 647 f.

Verkieselung. In einer ersten Abhandlung (1) erinnert er an seine früheren Bemerkungen (2) über den Gehalt der hydraulischen Kalke an Alkalien, welche nach seiner Ansicht die Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalk vermitteln, über die Umwandlung von fettem Kalk in hydraulischen Kalk durch inniges Mischen desselben mit 10 bis 12 pC. kiesels. Alkali oder durch Behandeln desselben mit einer Auflösung des letzteren Salzes (Wasserglas-Lösung), und über die Umwandlung weicher Kalksteine in harte Massen durch abwechselndes Einwirkenlassen einer Lösung von kiesels. Alkali und der Luft auf die ersteren. Bezüglich dessen, wie die Luft bei dieser Verkieselung mitwirkt, hatte er als Resultat seiner Untersuchungen angegeben, dafs ein Theil der Kieselsäure des Silicats durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausgeschieden werde, dafs aber diejenigen Theile des Silicats, welche sich in Berührung mit einer hinreichenden Menge kohlens. Kalks befinden, zu kiesels. Kalk werden (3). Er knüpft an diese Erinnerungen die Mittheilung neuerer Forschungen über die Umwandlung weicher und poröser Kalksteine in compacte Silicate, welchen Vorgang er allgemein als Verkieselung *(silicatisation)* bezeichnet. Die Anwendung dieser Umwandlung, um Constructionen aus Kalkstein eine gröfsere Dauerhaftigkeit zu geben, schien dadurch beeinträchtigt, dafs Mauern aus Kreide dabei zu weifs bleiben, Mauern aus eisenhaltigen Kalksteinen zu dunkele Färbung annehmen. Die Verkieselung der ersteren bewirkt Kuhlmann jetzt mittelst der

(1) Compt. rend. XL, 1335; Instit. 1855, 231; Cosmos VII, 4; J. pr. Chem. LXVII, 193; Dingl. pol. J. CXXXVII, 288; Pharm. Centr. 1855, 578; Chem. Gaz. 1855, 298. — (2) Compt. rend. vom 5. Mai 1841; Dingl. pol. J. LXXXI, 138. — (3) Hinsichtlich dieser Ansicht Kuhlmann's, den entgegenstehenden Resultaten der Forschungen von Fuchs und des Antheils des Letzteren bezüglich der Entdeckung des Kali's im hydraulischen Kalk und der Erkenntnifs des Vorgangs bei dem Erhärten desselben vgl. Dingl. pol. J. CXXXVII, 290 und die daselbst angeführten Abhandlungen. Vgl. auch S. 871.

Lösung eines Doppelsilicats von Kali und Mangan, eines dunkelvioletten Glases, das eine braune Lösung giebt und auf dem damit behandelten Kalkstein etwas Manganoxyd ausscheidet (auch kobalthaltiges Silicat läfst sich darstellen, aus welchem die Kieselsäure durch Kohlensäure mit himmelblauer Färbung abgeschieden wird). Um allzu dunkele Färbung zu vermeiden, verwendet er eine mit etwas künstlichem schwefels. Baryt versetzte Lösung des kiesels. Alkali's; der schwefels. Baryt bleibt bei dem Eindringen der Lösung in die Steinmasse an der Oberfläche, geht hier auch chemische Verbindungen ein, und bewirkt hellere Färbung — Kuhlmann bespricht hier auch Verfahren, Steine geradezu zu färben, indem er sie in Lösungen von Metallsalzen legt und, wenn sie damit imprägnirt sind, mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumlösung behandelt (so habe er unter Anwendung von Blei- oder Kupfersalzen nach Belieben graue, schwarze oder braune Färbungen bewirkt); ferner, dafs bei dem Erhitzen poröser Kalksteine in Lösungen von schwefels. Salzen, deren Basis unlöslich ist, bis zum Kochen eine Zerlegung der Salze unter Entwickelung von Kohlensäure und eine Fixirung des Metalloxyds in den Steinen bis zu beträchtlicher Tiefe statt findet (so erhielt er mit schwefels. Eisenoxydul rostfarbige, mit schwefels. Kupferoxyd grüne, mit schwefels. Manganoxydul braune Färbung u. s. w.). Für die Anwendung solcher gefärbter Steine zu mosaikartigen Constructionen empfiehlt er, sie dem Verkieselungsprocefs zu unterwerfen. Verkieselung.

In einer zweiten Abhandlung (1) erinnert Kuhlmann zuerst wiederum an Resultate seiner früheren Untersuchungen: dafs Kalk schwache Säuren oder Oxyde, welche die Rolle von solchen spielen, aus ihren Verbindungen mit Alkalien abscheiden kann; dafs bei Behandlung eines schwerlöslichen Salzes mit der Auflösung eines Salzes, dessen Säure mit der

(1) Compt. rend. XLI, 162; Instit. 1855, 278; Dingl. pol. J. CXXXVII, 358; J. pr. Chem. LXVII, 197.

Verkieselung. Base des schwerlöslichen Salzes ein noch schwerer lösliches bilden kann, vollständige oder theilweise Zersetzung, im letzteren Falle wohl Bildung eines Doppelsalzes, eintritt. Er knüpft hieran neue Mittheilungen über Verkieselung und namentlich über gleichzeitige Application von Farben *(peinture siliceuse)*; was Kuhlmann hier angiebt, schliefst sich sehr innig an an Fuchs' umfassende Untersuchungen über die Anwendung des Wasserglases zugleich mit Farbesubstanzen, ohne in der Hauptsache den von Fuchs erlangten Resultaten Erhebliches zuzufügen. Kuhlmann fand, dafs bei dem Anreiben von Bleiweifs oder Zinkweifs mit einer Lösung von kiesels. Kali das Bleioxyd oder Zinkoxyd alsbald zu kiesels. Salz wird und ein so rasches Festwerden des flüssigen Breies bedingt, dafs sich die Farbe nicht mehr mit dem Pinsel auftragen läfst; für weifse Anstriche auf Stein, die mit Verkieselung verbunden sein sollen, mufs deshalb dem mit Wasserglaslösung anzureibenden Bleiweifs oder besser Zinkweifs eine beträchtliche Menge schwefels. Baryt, welcher das Erhärten verlangsamt aber für sich allein angewendet zu wenig decken würde, zugesetzt werden. Für bunte Anstriche sind nur gewisse Farben zur Mischung mit dem Wasserglas geeignet (die besten Resultate geben Zinnober, blaues und grünes Ultramarin, Schwefelcadmium, Manganoxyd, Ocher, Chromoxyd), andere geben allzu rasch oder allzu langsam erhärtende Mischungen. Die Anstriche werden zweckmäfsig auf den Stein aufgetragen, nachdem dieser schon vorher durch Behandlung mit Wasserglaslösung verkieselt worden; der Stein absorbirt dann weniger von der Farbe und die Anstriche erscheinen lebhafter. — Das Anstreichen von Holz mit Farben, die mit Wasserglaslösung angerieben sind, hat Schwierigkeiten, sofern das Holz dadurch leicht rissig wird und der Anstrich daran nicht haftet; am besten eignen sich für solche Anstriche weifse harte Holzarten. — Anstriche mit Wasserglasfarben haften gut auf Metallen, Porcellan und Glas, wenn man die Einwirkung von Wasser während einiger

Zeit vermeidet (1); auf Glas erscheint der Anstrich durchscheinend. Ein Anstrich mit schwefels. Baryt, der mit Wasserglaslösung angerieben ist, auf Glas giebt demselben ein schönes milchweifses Ansehen; wird ein so angestrichenes Glas erhitzt, so bildet sich an seiner Oberfläche ein schönes weifses Email, welches das mit Zinnoxyd bereitete ersetzen kann. — Auch zum Drucken auf Papier und Zeuge, zu Schreibtinte lassen sich Lösungen von kiesels. Alkali mit den geeigneten Farbezusätzen anwenden. Ultramarin lasse sich mittelst kiesels. Kali's dauerhafter, als diefs bisher möglich war, auf Zeuge befestigen. Fein zertheilte Kohle (wie sie zur Bereitung von Tusche dient) gebe mit einer Lösung von kiesels. Kali angerieben eine durch chemische Mittel fast unzerstörbare Tinte (2); eine ähnliche erhalte Verkieselung.

(1) Kuhlmann giebt hier auch an, dafs Smirgel, Eisenoxyd und namentlich Braunstein möglichst fein zertheilt und mit einer concentrirten Lösung von kiesels. Kali angerieben Kitte geben, welche sehr hart werden und der Einwirkung der Wärme sehr gut widerstehen, aber nur nach langer Zeit vollständig unlöslich in Wasser werden. — Sorel (Compt. rend. XLI, 784; Instit. 1855, 394; J. pr. Chem. LXVII, 500) empfiehlt als ein neues Cement die bei Einwirkung einer Chlorzinklösung von 50 bis 60° Baumé auf Zinkoxyd entstehende Masse; dieselbe (welche indefs weniger als Kitt, wie zum Formen von Gegenständen dienen zu sollen scheint) lasse sich wie Gypsbrei in Formen giefsen, erhärte rasch (langsamer wenn etwas Borax oder Salmiak zugesetzt sei), sei dann hart wie Marmor, werde von Wasser nicht und von Säuren nur langsam angegriffen und widerstehe ohne Veränderung einer Temperaturerhöhung auf 300°; sie lasse sich auch färben und eigne sich dann zu mosaïkartigen Verzierungen. Einen dauerhaften und gesunden Anstrich auf Wänden erhalte man, wenn man sie erst mit reinem oder gefärbtem Zinkoxyd (als Leimfarbe) und nach dem Trocknen mit Chlorzinklösung anstreiche. — (2) Baudrimont (Compt. rend. XLI, 367; J. pr. Chem. LXVII, 204) bemerkt hinsichtlich solcher Tinte, welche er schon 1848 als unzerstörbar vorgeschlagen habe, Folgendes. Schreibt man mit einer Lösung von kiesels. Kali auf Papier, so erscheinen die Schriftzüge durchsichtig, wie geölt, und umgeben von einem durchscheinenden Rand. Legt man das Papier nun selbst längere Zeit in destillirtes Wasser und läfst es dann trocknen, so sind die Schriftzüge noch durchsichtig sichtbar, aber der Rand ist verschwunden; das Wasser hat hier nur Kali aufgenommen,

Verkieselung. man durch Einwirkung von heifser Aetzkalilauge auf Leder und Zusatz von Kieselgallerte zu der entstehenden schwarzen Masse, um das Kali zu sättigen.

Eine dritte Abhandlung Kuhlmann's (1) verbreitet sich zunächst über das Fixiren des Kali's bei der Application von Farben unter Zusatz von Wasserglaslösung. Werden solche Farben auf Kalkstein aufgetragen, so erhärten sie bald und werden sie in Wasser unlöslich, unter Bildung von kiesels. Kalk (2). Trägt man solche Farben auf andere Substanzen auf, so mufs man die färbende Substanz die Zersetzung des kiesels. Alkali's bewirken lassen, oder diese Zersetzung, z. B. bei dem Anstreichen von Holz, in der Art einleiten, dafs man vorher einen Anstrich mit Kalk, als Leimfarbe angewendet, giebt. Aber bei feuchtem Wetter schwitzt immer kohlens. Alkali aus, um dessen Fixirung es sich nun handelt. Kuhlmann wendet zu diesem Zwecke Kieselfluorwasserstoffsäure an; durch vorsichtiges Waschen mit einer sehr verdünnten Lösung derselben sollen die mit Wasserglaslösung aufgetragenen Farben vollständig unlöslich und fixirt werden. Er empfiehlt auch, diese Säure auf die Kalksteine einwirken zu lassen, die mittelst einer Lösung von kiesels. Kali verkieselt wurden. Solche Verkieselung tritt auch ein, wenn man geradezu wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure auf Kalksteine einwirken läfst; um die etwas corrodirende Wirkung einer solchen Flüssigkeit, wenn es sich z. B. um die Verkieselung von Sculpturen handelt, zu schwächen,

kiesels. Kali ist in feste Verbindung mit der Papierfaser getreten. Die durch Anreiben von wässerigem kiesels. Kali mit geglühtem Kienrufs bereitete Tinte schlägt durch das Papier durch, und wird durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft zersetzt; wenn sie dadurch zu einem Gemenge von Kieselgallerte und Kohle, in wässerigem kohlens. Kali suspendirt, geworden ist, haften die mit ihr auf Papier gemachten Schriftzüge so wenig an, dafs sie sich mit Caoutchouc abreiben lassen. — (1) Compt. rend. XLI, 289; Dingl. pol. J. CXXXVII, 436; J. pr. Chem. LXVII, 201; Chem. Gaz. 1855, 398. — (2) Vgl. S. 866 die Anmerkung (3).

setzt Kuhlmann ihr unmittelbar vor ihrer Anwendung Kreide zu, bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt. Verkieselung.

In einer vierten Abhandlung (1) suchte Kuhlmann die vorhergehenden Mittheilungen durch folgende Erörterungen zu vervollständigen. Ein künstlicher hydraulischer Kalk bildet sich bei Einwirkung einer Lösung von kiesels. Kali oder kiesels. Natron auf in Wasser vertheilten fetten Kalk; unter Ausscheidung des Alkalis verbindet sich die Kieselsäure mit Kalk und diese Verbindung verkittet die Kalktheile zu einer nicht mehr im Wasser suspendirt bleibenden Masse, welche an der Luft Kohlensäure anzieht und zu kieselkohlens. Salz *(siliciocarbonate)* wird. Aehnliche Vorgänge erfolgen bei Einwirkung der Verbindung von Thonerde mit Kali oder Natron auf Kalk. Benetzt man Mörtel (auch alten) mit einer Lösung von kiesels. Alkali, so bildet der darin enthaltene kohlens. Kalk gleichfalls, unter Ausscheidung von Alkali, die kieselkohlens. Verbindung, und dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung einer Lösung von kiesels. Alkali auf Kalkstein. Bei Einwirkung von kiesels. Alkali auf Gyps bilden sich kiesels. Kalk und schwefels. Alkali; die Haltbarkeit der Masse wird bei dieser Einwirkung im Allgemeinen gefährdet. Was Kuhlmann über die Haltbarmachung von Freskomalereien mittelst einer Lösung von kiesels. Alkali, das Anstreichen und Drucken mit Farben, die mit einer solchen Lösung angerieben sind, und das Tränken poröser Steine und anderer Substanzen mit solcher Lösung und die dann erfolgenden Vorgänge angiebt, ist im Wesentlichen theils schon länger bekannt, theils schon in seinen vorhergehenden Mittheilungen erörtert.

(1) Compt. rend. XLI, 980; Instit. 1855, 427; Dingl. pol. J. CXXXIX, 368.

Agricultur-chemie. Bodenanalysen.

Ueber Bodenanalysen vgl. S. 711 und 713.

H. Ludwig (1) hat in einer Abhandlung über das Vorkommen der Magnesia in den Mergeln, Letten und Lehmen Untersuchungen mehrerer Bodenarten mitgetheilt, mit besonderer Rücksicht auf die verschiedenen Zustände, in welchen die entfernteren Bestandtheile in den untersuchten Massen enthalten sind.

In dem lufttrockenen schiefergrauen Letten von der Höhe des Kirchberges bei Greussen im Fürstenthum Schwarzburg-Sondershausen, welcher zu den mit Gyps wechselnden bunten Mergeln der Keuperformation gehört, sind nach Ludwig's Untersuchungen enthalten :

2,645	pC.	gelber eisenoxydhaltiger thonig dolomitischer Kalksand	2,706 pC. schwere sandige Theile
0,061	„	weifser Quarzsand	
20,353	„	feinerdiger Dolomit	97,294 pC. feine abschlämmbare Theile.
14,081	„	Lettenthon o. Glimmerthon, durch Salzsäure aufschliefsbar	
24,506	„	gemeiner, magnesia- und eisenoxydhaltiger Thon, unlöslich in Salzsäure und wässerigem kohlens. Natron, aufschliefsbar durch conc. Schwefelsäure	
28,223	„	kieselerdereicher Thon, unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und wässerigem kohlens. Natron, aufschliefsbar durch Abdampfen mit Aetzkalilauge	
2,706	„	feinzertheilter Quarzsand oder andere weifse, in Säuren und Alkalien auf nassem Wege unlösliche Silicate	
7,425	„	Wasser	
100,000			

Für den durch Schlämmen vom feinerdigen Letten befreiten Sand *A*, den durch Salzsäure aufschliefsbaren Lettenthon oder Glimmerthon *B*, den gemeinen, nicht durch Salzsäure, wohl aber durch Schwefelsäure aufschliefsbaren Thon *C* fand Ludwig die procentische Zusammensetzung :

A	
80,854	kohlens. Kalk
3,160	„ Magnesia
1,873	lösliche Kieselerde
1,617	Eisenoxyd u. Thonerde
8,743	wasserfreier, in Salzsäure und Kalilauge unlösl. Thon
2,271	feinkörniger Quarz
98,518	

	B	*C*
Kieselerde	43,476	46,048
Thonerde	19,291	28,377
Eisenoxydul	20,023	—
Eisenoxyd	—	18,265
Magnesia	17,210	7,310
	100,000	100,000

In dem lufttrockenen Letten sind 8,459 pC. Magnesia enthalten, davon 4,247 an Kohlensäure und 4,212 an Kieselsäure gebunden.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXI, 169. 285; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 230. 274.

In 100 Th. des lufttrockenen schiefrigen dolomitischen Mergels von Schilfe bei Greussen (er liegt auf Gyps, einige Fufs unter der Dammerde, ist ziemlich dicht und gleichförmig, schiefergrau) sind enthalten : Bodenanalysen.

0,291	pC.	wasserfreier schwefels. Kalk	
9,345	„	kohlens. Kalk .	16,554 pC. Dolomit
7,209	„	„ Magnesia	
13,994	„	lösliche Kieselerde	26,799 pC. durch Salzsäure aufschliefsbarer Lettenthon
6,320	„	Thonerde . .	
2,880	„	Eisenoxydul .	
3,605	„	Magnesia . .	
46,456	„	in Salzsäure u. wässerigem kohlens. Natron unlöslicher, schiefergrauer, beim Glühen gelblich werdender Thon	
9,900	„	Wasser	
100,000			

Im Ganzen enthält dieser Mergel 7,038 pC. Magnesia.

Bläulich-grüner, zwischen Fasergyps und Gypsspath liegender, bittersalzführender dolomitischer Gypsmergel von den Wänden der Teufelslöcher bei Jena ergab im lufttrockenen Zustand :

0,364	pC.	wasserfreien schwefels. Kalk	
1,293	„	kohlens. Kalk	
2,504	„	schwefels. Magnesia	
14,328	„	lösliche Kieselerde	33,764 pC. Lettenthon, durch Salzsäure aufschliefsbar
5,440	„	Thonerde . .	
4,806	„	Eisenoxydul .	
9,190	„	Magnesia .	
11,519	„	lösliche Kieselerde	19,163 pC. gemeinen Thon, in Salzsäure unlöslich, durch Schwefelsäure aufschliefsbar
4,772	„	Thonerde . .	
2,142	„	Eisenoxyd . .	
0,730	„	Magnesia . .	
22,373	„	kieselerdereichen Thon, in Säuren und wässerigem kohlens. Natron unlöslich, aufschliefsbar durch wässeriges Kalf	
9,074	„	Quarzsand u. Glimmersand, unlöslich in Säuren und wässerigen Alkalien	
3,603	„	innig gebundenes Wasser	
6,200	„	lose gebundenes Wasser	
98,338			

Im Ganzen enthält dieser Mergel 10,76 pC. Magnesia.

Dolomitischer blauer Letten *A* von Jena (unterhalb des Princefsgartens) und unmittelbar über dem vorigen liegender rother Ziegelthon *B* ergaben lufttrocken :

A	*B*		
26,78	22,24	pC.	kohlens. Kalk
10,75	2,32	„	„ Magnesia
9,61	5,31	„	in Salzsäure lösl. Eisenoxyd, Eisenoxydul u. Thonerde
32,53	37,30	„	in Salzsäure unlösl. Thon u. lösl. Kieselerde
14,83	27,33	„	Quarzsand
5,50	5,50	„	Wasser
100,00	100,00		

Bodenanalysen.

Während die blaugrauen Letten und Mergel der Triasformation sich reich an Magnesia zeigen, beträgt der Magnesiagehalt des Lehms von Jena und von Greussen nur ein Minimum.

W. Martius (1) fand in dem drei Fufs tief genommenen, gelblich-braunen Mergel von der Motzinger Au an der Donau in Bayern, welcher dort zur Verbesserung des benachbarten sandigen Lehmbodens angewendet wird :

HO *)	HO **)	KO	NaO	MgO	CaO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	Al_2O_3	CO_2	Rückst. †)	Summe
4,05	3,03	0,12	0,12	5,49	15,30	4,08	0,41	2,96	16,98	47,74	100,28

*) Bei 100° entweichend. — **) Beim Glühen entweichend. — †) In Salzsäure unlöslicher Rückstand, aus Thon, Sand und Eisenoxyd bestehend. Der wässerige Auszug enthielt Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kohlensäure, Spuren von Chlor und Schwefelsäure; der salzs. Auszug Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Thonerde, Kali, Natron, Kohlensäure.

Struckmann (2) untersuchte den weifslich-grauen Mergel von Grofsaschen bei Melle im Osnabrück'schen, welcher dort vielfach zur Mergelung der Felder benutzt wird, und den etwas dunkleren, der oberen Kreidegruppe angehörigen Mergel von Iburg, welcher dort in weiter Ausdehnung die Unterlage des fruchtbaren Ackerbodens bildet. — Den Mergel von Grofsaschen bei Melle kochte er zuerst mit Wasser, dann mit mäfsig concentrirter Essigsäure bis zur Beendigung der Gasentwickelung, dann mit concentrirter Salzsäure, und untersuchte die Bestandtheile jedes Auszugs besonders; der fast rein weifse Rückstand bestand zum geringeren Theile aus feinen Quarzkörnern, im Uebrigen aus Thontheilchen. Nach der Untersuchung haben 100 Th. dieses Mergels (lufttrocken) folgende Zusammensetzung :

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 366; Pharm. Centr. 1855, 242; J. pr. Chem. LXV, 116. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 170; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 473; J. pr. Chem. LXV, 508.

Bodenanalysen.

Löslich durch	Wasser	Essigsäure	Salzsäure	Zus. im Ganzen
CaO, CO_2	—	9,191	16,200	25,391
MgO, CO_2	—	6,560	7,730	14,290
FeO, CO_2	—	0,1186	3,770	3,890
MnO, CO_2	—	0,1600	0,840	1,000
$CaO, SO_3 + 2HO$.	0,059	0,0960	—	0,155
KCl	0,026	—	—	0,026
NaCl	0,0086	—	—	0,0086
NH_4Cl	Spur	—	—	Spur
MgCl	Spur	—	—	Spur
KO	—	0,1090	0,360	0,469
NaO	—	0,0160	0,070	0,086
Al_2O_3	—	Spur	1,330	1,330
SiO_3, HO	—	—	0,170	0,170
Organ. Subst. mit Kieselsäure	0,0500	—	—	0,050
Wasser	—	—	—	3,000
Thon und Sand . .	—	—	—	50,1344
Zusammen	0,1436	16,2506	30,470	100,000

Von dem Iburger Mergel wurde nur das in Wasser Lösliche quantitativ, mit den in der folgenden Tabelle angeführten Ergebnissen, untersucht; das in der Essigsäure und in der Salzsäure Lösliche wie der Rückstand zeigte nach qualitativen Versuchen grofse Uebereinstimmung mit den bei dem Meller Mergel erhaltenen Resultaten.

Ferner wurden untersucht die Lösungen, welche aus den beiden Mergelarten sich bildeten, als Wasser, in das täglich einige Stunden lang Kohlensäure eingeleitet wurde, während 7 Tagen damit in Berührung blieb. Die Vergleichung der Mengen, welche reines Wasser (*a*) und kohlensäurehaltiges Wasser (*b*) aus 100 Th. Mergel auszog, ergiebt :

	Meller Mergel		Iburger Mergel	
	a	*b*	*a*	*b*
Organ. Subst. u. SiO_3 .	0,0500	0,0692	0,0216	0,0220
CaO, CO_2	—	0,7976	—	0,8608
MgO, CO_2	—	0,0544	—	0,1596
MnO, CO_2 u. FeO, CO_2 .	—	Spur	—	Spur
$CaO, SO_3 + 2HO$.	0,0590	0,0590	0,0300	0,0300
KCl	0,0260	0,0260	0,0190	0,0190
KO, CO_2	—	0,0056	—	0,0288
NaCl	0,0086	0,0086	0,0090	0,0090
NaO, CO_2	—	0,0052	—	0,0036
CaCl	—	—	0,0051	0,0051
Al_2O_3, NH_4Cl u. MgCl .	Spur	Spur	Spur	Spur
Zusammen	0,1436	1,0256	0,0847	1,1379

Bodenanalysen.

Struckmann schliefst hieraus, dafs bei der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers, abgesehen von der Lösung wesentlicher Mengen kohlens. Kalks und kohlens. Magnesia, eine Zersetzung von alkalischen Silicaten stattfindet (1).

In dem Mergel von Misburg im Lüneburg'schen (er gehört der Kreideformation an, und zwar den oberen Schichten des Pläners), fanden Kemper und Kraut (2) 94,01 pC. kohlens. Kalk, 1,15 kohlens. Magnesia, 1,12 lösliche Kieselerde, 0,86 Eisenoxyd und Thonerde, 2,32 Sand, 0,69 Thon, 0,62 Feuchtigkeit (Glühverlust) (Summe 100,77).

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Ueber den Einflufs des Bodens auf Pflanzenernährung vgl. S. 709 ff.

Liebig (3) hat seine Ansichten über die Pflanzenernährung und den Ersatz, welcher dem Culturboden an Körpern, die zur Ernährung der Pflanzen dienen, im Dünger gereicht wird, übersichtlich zusammengestellt, und daran eine Würdigung und Widerlegung der Schlufsfolgerungen geknüpft, welche Lawes aus seinen früher (4) erwähnten Versuchsreihen gezogen hatte. Wir gehen eben so wenig, wie früher auf die Einzelnheiten dieser Schlufsfolgerungen, jetzt auf die der Widerlegung und daran sich anschliefsende weitere Bemerkungen von Lawes und Gilbert (5) ein. — Liebig (6) hat ferner E. Wolff's (7) und (8) J. Lawes' (9) Einwürfe gegen die von ihm vertretenen Ansichten zurück-

(1) Ueber die Zersetzung von Silicaten durch Kohlensäure vgl. auch S. 862 ff. — (2) Aus dem Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königr. Hannover, 1855, 437 ff. in Pharm. Centr. 1855, 691. — (3) Die Grundsätze der Agriculturchemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen; Braunschweig 1855. Das Resumé der Ansichten auch Dingl. pol. J. CXXXVII, 378. — (4) Jahresber. f. 1851, 701. — (5) Chem. Gaz. 1855, 415. — (6) Herr Dr. E. Wolff in Hohenheim und die Agriculturchemie; Braunschweig 1855. — (7) Zeitschr. f. deutsche Landwirthe, 4. Heft. — (8) Ueber Theorie und Praxis in der Landwirthschaft; Braunschweig 1856. — (9) Journ. of the R. Agric. Soc. of England, Vol. XVI, Part 2, 410.

gewiesen und dargethan, dafs die ihm beigelegte »Mineraltheorie« nur von Lawes irrthümlich so aufgefafst wurde, und dafs der seitherige Streit darauf beruhte, dafs Lawes die Nahrungsmittel, welche den Pflanzen ihre verbrennlichen Elemente liefern, »organische Dünger« und nur die die Aschenbestandtheile der Gewächse liefernden als »unorganische oder Mineraldünger« definirt hatte (1), während Liebig alle Nahrungsmittel der Gewächse als der unorganischen Natur angehörig betrachtet. Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Ueber die Assimilation des Stickstoffes durch die Pflanzen vergl. S. 704 ff.

Liebig (2) fand die von Way (3) beobachtete Thatsache, dafs Ackerboden einer Auflösung von Ammoniak in Wasser das erstere entziehen kann, auch für an Thon armen Kalkboden bestätigt. Way hatte angenommen, das Ammoniak, das Kali und andere alkalische Bestandtheile des Düngers werden durch den Boden ihrer Lösung unter Bildung von Doppelsalzen aus kiesels. Thonerde und kiesels. Alkali entzogen, und Wasser wirke dann auf diese Doppelsalze allmälig ein und führe den Pflanzen die zur Ernährung derselben dienenden Bestandtheile (namentlich das Ammoniak) zu; Liebig zeigte, wieviel Widersprechendes und Unbewiesenes in den von Way aufgestellten Ansichten ist, und dafs nur die Thatsache feststeht, dafs Thonerdesilicate, wie auch andere lockere und poröse Substanzen, Ammoniak absorbiren können.

Corenwinder (4) glaubt, dafs man die Kohlensäure, welche sich aus Boden, der mit verwesenden organischen Substanzen beladen ist, entwickelt, quantitativ nicht gehörig gewürdigt habe, und er theilt einige numerische Angaben mit, welche in dieser Beziehung aufklären sollen. Thon-

(1) Journ. of the R. Agric. Soc. of England, Vol. VIII, Part 1, 1. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 377. — (3) Jahresber. f. 1853, 743. — (4) Compt. rend. XLI, 149; Instit. 1855, 269; Dingl. pol. J. CXL, 306.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

boden, welcher mit Stallmist und 3300 Kilogrm. Oelkuchen auf die Hectare gedüngt worden, entwickele innerhalb 24 Stunden für je 1 Quadratmeter Oberfläche 15,7 Liter Kohlensäure; die zum Versuche verwendete Schichte sei 8 Centimeter dick, der Feuchtigkeitsgehalt derselben 12 bis 13 pC., die Temperatur 20 bis 30° gewesen. Er erinnert weiter daran, dafs das Auflockern des Bodens die Kohlensäurebildung vermehre; ferner, dafs diese bei dem Vorschreiten der Zersetzung des Düngers zunehme. Kuhmist liefere in den ersten 24 Stunden 12 Liter, nach 4 Tagen 20 Liter Kohlensäure für je 1 Quadratmeter Oberfläche; Pferdemist liefere in den ersten 24 Stunden 5 Liter, nach 4 Tagen bis zu 88 Liter Kohlensäure für je 1 Quadratmeter Oberfläche; in beiden Fällen sei die Dicke der Mistschichte 8 Centimeter, die Temperatur 20 bis 30° gewesen. Guano entwickele nur eine geringe Menge Kohlensäure; ausgeprefster Leinsamen, nach vorgängigem 3- bis 4 tägigem Aussetzen an die Luft im feuchten Zustand, 11 bis 12 Liter Kohlensäure innerhalb 20 Stunden, gleichfalls bei 20 bis 30°.

Völcker (1) machte Mittheilungen über den practischen und commerciellen Werth einiger Kunstdünger und über Düngerverfälschung; er discutirt die Wirksamkeit ihrer einzelnen Bestandtheile, sucht auf den Gehalt an diesen die Bestimmung des Geldwerthes der künstlichen Dünger zu basiren, und giebt die Resultate seiner Analysen von verschiedenen Arten Guano, s. g. Guanoessenz, käuflichem Chilisalpeter, Steinkohlenrufs, käuflichem schwefels. Ammoniak, ammoniakhaltigem Wasser der Gasfabriken, Wollabfällen, verschiedenen als Waizendünger empfohlenen Compositionen, verschiedenen Sorten s. g. sauren phosphors. Kalks, s. g. Fischguano (2), Fischsalzdünger, Knochenkohle,

(1) Aus d. Journ. f. Landwirthschaft f. d. Königr. Hannover, 1855, 392 u. 445 in Pharm. Centr. 1855, 712 u. 867; Dingl. pol. J. CXXXIX, 66 u. 136. — (2) Wie Jahresber. f. 1853, 748 angegeben dargestellt.

Heller's s. g. Fertilisationspulver und dem s. g. öconomischen Patentdünger (1). Th. Anderson (2) theilte Analysen mit von gebrannten Knochen, von mexicanischem, columbischem und indischem Guano, von verschiedenen Sorten s. g. sauren phosphors. Kalks und von einem unter dem Namen von schwefels. Kali empfohlenen (doch nur sehr wenig davon enthaltenden) Düngemittel. Den columbischen Guano untersuchte auch C. Morfit (3). Knollen, die in einer Guanoart von nicht näher angegebenem Ursprung herrührten, untersuchten Kemper und Kraut (4). Den s. g. sardinischen Guano (Excremente von Fledermäusen) untersuchten Sobrero (5) und Selmi u. Missaghi (6). Ueber die Fabrikation und Zusammensetzung des im Jahresber. f. 1854, S. 787 erwähnten aus Fischen zu bereitenden Düngemittels hat Payen (7) nähere Angaben gemacht. Eine Probe von s. g. saurem phosphors. Kalk untersuchte auch Kraut (8), s. g. Wiener Blutdünger und s. g. sächsischen Guano Scheven (9). Es würde die diesem Jahresberichte gesteckten Grenzen weit überschreiten, die analytischen Resultate sammt den nöthigen Erläuterungen hier vollständiger mitzutheilen. Wir nehmen hier nur, im Anschlufs an frühere in diese Berichte aufgenommenen Angaben über Guano, folgende Ergebnisse auf:

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

(1) Enthält hauptsächlich Eisenvitriol und Glaubersalz. In einem ebenso benannten Product fanden Herth (Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1855, 121) und Mulder (aus de Boeren-Goudmijn 1856, Nr. 2 in Chem. Centr. 1856, 269) hauptsächlich Eisenvitriol und Gyps. — (2) Aus Journ. of Agricult. and Transact. of the Highl. Agric. Soc. of Scotl. 1855, Nr. 49 in Pharm. Centr. 1855, 535. — (3) Chem. Gaz. 1855, 451; Chem. Centr. 1856, 43; J. pr. Chem. LXVII, 318. — (4) Aus d. Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königreich Hannover, 1855, 437 in Pharm. Centr. 1855, 689. — (5) Cimento I, 417. — (6) Cimento II, 25. — (7) Aus dessen Précis de chimie industrielle, 3. édition, in Dingl. pol. J. CXXXIX, 58. — (8) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft, 1855, 508 in Pharm. Centr. 1855, 876. — (9) J. pr. Chem. LXVI, 318.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Peruvianischer Guano, nach Völcker.

I, II, III gute, IV, V schlechte, jedoch nicht verfälschte Sorten.

	I	II	III	IV	V
Wasser	12,420	12,00	17,40	11,32	11,54
Organ. Subst. u. Ammoniaksalze	52,980	59,11	49,97	53,94	19,79
(Darin Ammoniak	17,215	19,30	18,96	11,80	4,35)
Phosphors. Kalk u. Magnesia	25,065	19,31	23,66	30,98	42,93
Alkal. Salze, hauptsächlich KCl u. NaCl . . .	8,262	8,13	7,43	6,62	14,78
Gyps	—	—	—	—	1,70
Sand	1,570	1,45	1,54	14,50	9,36
	100,000	100,00	100,00	100,36	100,00

Verschiedene neue Guanosorten, nach Anderson.

I u. II mexicanischer, III columbischer, IV indischer Guano.

	I	II	III	IV
Wasser	20,53	17,57	1,03	23,62
Organ. Subst. u. Ammoniaksalze .	7,59	7,08	6,78	60,05
Phosphors. Salze	31,69	58,32	75,69	7,18
Kohlens. Kalk	36,06	14,17	—	2,79
Alkalisalze	5,63	2,45	4,91	5,58
Sand	—	0,41	11,64	0,78
	100,00	100,00	100,00	100,00

Columbischer Guano, nach Morfit.

Hygroscop. Wasser 0,500 pC., Wasser bei 100° entweichend 1,500, über 100° entweichend 5,100, organ. Subst. lösl. in Säuren 1,490, lösl. in Wasser 0,800, unlösl. in Säuren u. Wasser 0,340, Sand und unlösl. unorgan. Subst. 0,490, Kohlensäure 0,060, Chlorammonium 0,090, Natron Spur, Magnesia 0,010, phosphors. Kalk 0,210, Schwefelsäure 3,230, phosphors. Eisenoxyd 0,920, Phosphorsäure 39,587, Kalk 40,565, phosphors. Magnesia 5,930 (Summe 100,822).

Ueber die Einwirkung salpeters. Salze auf die Pflanzenentwickelung vergl. S. 706 ff.

A. B. Northcote (1) hat sich mit der Frage beschäftigt, auf was die Wirkung des Salzes als eines Mittels, die Pflanzenentwickelung zu befördern, beruhe. Es

(1) Phil. Mag. [4] X, 179; Pharm. J. Trans. XV, 172; J. pr. Chem. LXVII, 227.

war schon früher vermuthet worden, Salz möge das Ammoniak oder Ammoniaksalze fixiren. Nach Northcote soll in der That Chlornatriumlösung etwas kohlens. Ammoniak unter Verminderung seiner Flüchtigkeit absorbiren, mehr aber noch der in käuflichem Kochsalz enthaltene Gyps in dieser Beziehung wirksam sein; doch sei die Wirkung des letzteren keine andauernde, und allmälig werde das Ammoniak wieder frei (1). Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Salm-Horstmar (2) hat, im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen über Pflanzenernährung (3), weitere Versuche angestellt über die zur Fruchtbildung des Winter-Waizens, der Sommer-Gerste und des Sommer-Repses nothwendigen unorganischen Stoffe. Bezüglich des Winter-Waizens führten die Versuche nicht zu allgemeineren Folgerungen; doch bemerkt Salm-Horstmar, dafs sich seine Vermuthung über die Nothwendigkeit des Natrons (4) noch nicht genügend bestätigt habe, dafs indefs auch die Frage, ob die Pflanze bei Abwesenheit von Natron Frucht tragen könne, noch nicht genügend entschieden sei. Ein Versuch mit Sommer-Waizen, wo die Körner in Pulver von reinstem Bergkrystall gesäet wurden und etwas kiesels. Kali, salpeters. Kali, Natron und Ammoniak, kohlens., phosphors. und schwefels. Kalk und kohlens. Magnesia zugegeben waren, schien zu beweisen, dafs die Pflanze bei Abschlufs von allem Eisen wachsen kann; es bildeten sich Blüthen ohne Staubbeutel, keine Frucht. Die neuen Versuche mit Sommer-Gerste lehrten, dafs die früher bezüglich des Natrons gezogenen Schlüsse (5) irrig waren; das Natron ist für die Gerste allerdings nothwendig, sowohl zur Entwicklung der Blüthe als zur Fruchtbildung. —

(1) Bezüglich Northcote's Ansichten über die hierbei sich folgenden Vorgänge vgl. die Bemerkungen in J. pr. Chem. LXVII, 229. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 1; Pharm. Centr. 1855, 38. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 661; f. 1851, 705; f. 1853, 749; f. 1854, 784. — (4) Jahresber. f. 1854, 784. — (5) Jahresber. f. 1854, 784 f.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Bezüglich des Sommer-Repses giebt Salm-Horstmar an, dafs diese Pflanze nicht wachsen kann, ohne Eisenoxydul im Boden zu finden, und dafs sie auch phosphors. Kalk in sehr geringer Menge nöthig zu haben scheint.

Ritthausen (1) hat die Erträge verschiedener neben einander gebauter Gerstenarten für gleiche Bodenflächen bestimmt, und Körner, Stroh und Spreu der Ernte analysirt. Allgemeinere Schlufsfolgerungen sind daraus nicht hervorgegangen.

Alex. Müller (2) hat Versuche angestellt über die Wirkungen verschiedener Düngemittel auf die Vegetation der Gerste. Bezüglich der specielleren Resultate, namentlich so weit sie eine verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Dünger ergaben, verweisen wir, da diese Resultate der Natur der Sache nach nicht zu generalisiren sind, auf die Abhandlung. Als weitere Resultate folgert Müller aus seinen Versuchen, dafs die chemische Zusammensetzung der Körner durch die Verschiedenheit des Düngers kaum merklich beeinflufst wird, und der reelle Werth der geernteten Körner somit dem Gewichte derselben proportional ist; dafs das Hectolitergewicht je nach dem Dung ein ziemlich verschiedenes ist und in den Extremen um $\frac{1}{11}$ differiren kann; dafs die Gröfse und Schwere der einzelnen Körner bei verschiedenem Dung eine verschiedene ist und nicht mit dem Hectolitergewicht zusammenhängt, sondern nur durch Auszählen einer bestimmten Gewichtsmenge ermittelt werden kann.

J. Pierre (3) hat für verschiedene Waizenarten, welche auf demselben Boden in demselben Jahr und überhaupt unter gleichen Bedingungen gebaut wurden, den Körnerertrag für 1 Hektare in Hektolitern und in Kilogrammen

(1) Aus dem 4. Bericht der landwirthschaftl. Versuchsstation zu Möckern, 1854, 65 in Pharm. Centr. 1855, 162. — (2) Aus Henneberg's Journal f. Landwirthschaft, 1855, 481 in Pharm. Centr. 1856, 886. — (3) Compt. rend. XLI, 47; Instit. 1855, 248.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung

und aufserdem den in dem Ertrag enthaltenen Stickstoff bestimmt. Wir heben hier als ein allgemeineres Resultat hervor, dafs bei seinen Bestimmungen das Hektolitergewicht, welches oft als Anhaltspunct zur Werthbestimmung für verschiedene Varietäten derselben Getreideart benutzt wird, keineswegs dem Nahrungswerth der Körner, sofern man auf diesen aus dem Stickstoffgehalt schliefsen kann, proportional gefunden wurde, und dafs die Abweichungen von der Proportionalität sich nicht als nur etwa auf der verschiedenen Gröfse der Körner beruhend betrachten liefsen.

Ritthausen (1) hat Untersuchungen angestellt über den Einflufs der Düngung mit Asche (einem Gemenge von Kiefernholz- und Torfasche) und Gyps auf die Vegetation des Klees. Es wurde bestimmt, wieviel Klee (dieser wurde geschnitten, als er zum gröfseren Theil ausgeblüht und die Samenbildung ihren Anfang genommen hatte) I) neben einander *a* auf mit Asche gedüngtem und *b* auf ungedüngtem Boden (2), und II) *a* auf mit Gyps gedüngtem und *b* auf ungedüngtem Boden für gleiche Oberflächen gewachsen war. Die Vegetation war auf den gedüngten Abtheilungen entschieden üppiger als auf den ungedüngten; es ergab sich, dafs die Ernte an *grünem* Klee auf den gedüngten Abtheilungen bei I um $\frac{1}{5}$, bei II um $\frac{1}{6}$ gröfser war, als auf den ungedüngten, dafs aber an *lufttrockenem* Klee umgekehrt auf den ungedüngten Abtheilungen mehr geerntet wurde, als auf den gedüngten. Der gedüngte Klee ergab im Vergleich zum ungedüngten einen gröfseren Procentgehalt an Stickstoff und sonach an Proteïnsubstanzen, es enthielt namentlich die ganze Pflanze (lufttrocken?):

(1) Aus dem 4. Bericht der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Möckern, 1855, 47 in Pharm. Centr. 1855, 225; J. pr. Chem. LXV, 15. — (2) Der Boden war ein lehmiger Sandboden; bezüglich der Analysen desselben verweisen wir auf die Abhandlung.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

		Wasser	Asche	Holzfaser	Proteïnsubst.	Stickstofffr. Subst.
I	a	12,91	8,37	48,09	15,39	15,24
	b	13,05	6,34	46,25	10,68	23,78

Die Blätter I *a* enthielten nach dem Trocknen bei 100° 35,0 pC. Proteïnsubstanzen, die Blätter I *b* 21,56; die Stengel I *a* ergaben ebenso getrocknet 14,62 pC., die Stengel I *b* 11,94 pC. Proteïnsubstanzen.

Die Analysen der Aschen ergaben, nach Abzug der Kohlensäure :

		CaO	MgO	KO	NaO	SiO_3	SO_3	Cl	PO_5	Fe_2O_3
I	a	33,88	18,12	27,61	1,90	2,94	5,85	2,15	10,69	1,86
	b	32,54	13,14	31,64	Spur	5,37	2,01	1,99	11,28	2,03
II	a	33,40	13,91	29,83	1,03	3,31	4,38	1,89	10,42	1,83
	b	37,27	16,52	22,27	3,12	3,60	2,88	1,29	10,80	1,75

Die Aschen der gedüngten Pflanzen enthalten mehr Schwefelsäure, als die der ungedüngten; Ritthausen betrachtet, sofern Schwefelsäure als solche in den Pflanzen nicht in bestimmbarer Menge vorhanden war, die Schwefelsäure der Asche als von dem Schwefel der Proteïnverbindungen stammend, und die Differenzen in dem Schwefelsäuregehalt der Asche als die für die Proteïnverbindungen gefundenen Differenzen bestätigend. Ritthausen betrachtet es weiter als wahrscheinlich, daſs aller Klee, wenn er durch Gypsen zu einer üppigen Entwickelung gelangt, reicher an Wasser und ärmer an festen Bestandtheilen sei, als der ungegypste; er glaubt aber annehmen zu dürfen, daſs mindestens in vielen Fällen der Gehalt an Proteïnsubstanzen durch das Gypsen gesteigert werde. Gyps und Asche (letztere durch ihren Gehalt an Gyps und namentlich durch den an kohlens. Salzen) wirken seiner Ansicht nach nur durch ihre Fähigkeit, den leichteren Uebergang der in der umgebenden Atmosphäre wie auch im Erdboden schon vorhandenen Nahrungsstoffe in die Pflanze und die Aufnahme gröſserer Mengen dieser direct ernährenden Substanzen zu vermitteln, namentlich das Ammoniak zu fixiren und den Pflanzen dauernd zuzuführen.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Ritthausen (1) hat ferner Untersuchungen veröffentlicht, welche er 1854 über die Zusammensetzung des rothen und des schwedischen Klee's (*Trifolium pratense* und *Trif. hybridum*) in verschiedenen Vegetationsperioden anstellte. Er fand folgende Zusammensetzungen (für die ganze Pflanze bedeutet *F* frisch, *T* heutrocken; *B* giebt die Zusammensetzung der Blätter, *S* der Stengel, beider Pflanzentheile im frischen Zustand) :

Für rothen Klee :

		Wasser	Asche	Holzfaser	Stickstofffr. Subst.	Proteïnsubst.
28. Mai. Junge Pflanze . .	*F*	83,92	1,45	3,87	6,76	4,01
	T	16,00	7,58	20,23	35,30	20,89
	B	80,90	2,04	3,12	7,05	6,90
	S	87,77	1,22	3,69	5,53	1,79
2. Juni. Blüthenköpfe hervortretend .	*F*	82,80	1,65	5,17	7,39	2,99
	T	16,00	8,04	25,25	36,12	14,59
22. Juni. Volle Blüthe . .	*F*	79,48	1,57	6,78	8,92	3,25
	T	16,00	6,42	27,75	36,52	13,31
	B	74,20	2,77	4,29	18,69	
	S	87,32	1,19	7,46	9,08	

Für schwedischen Klee :

		Wasser	Asche	Holzfaser	Stickstofffr. Subst.	Proteïnsubst.
19. Mai. Ganz junge Pflanze .	*F*	80,33	1,73	3,81	8,45	5,68
	T	16,00	7,36	16,28	36,12	24,24
	B	74,87	1,82	3,90	10,52	8,09
	S	85,12	1,34	4,07	7,26	2,21
2. Juni . .	*F*	83,00	1,56	4,45	7,43	3,56
	T	16,00	7,70	21,96	36,77	17,57
22. Juni. Volle Blüthe . .	*F*	82,83	1,47	5,51	7,27	2,92
	T	16,00	7,2	26,97	35,32	14,31
	B	74,69	2,16	4,82	9,43	8,90
	S	84,84	1,08	6,88	6,25	1,95
10. Juli. Ende der Blüthe .	*F*	80,25	1,46	8,58	6,72	2,99
	T	16,00	6,20	36,51	28,59	12,70
28. August. Samenklee . .	*F*	15,76	3,93	48,83	21,25	10,23
	T	16,00	3,92	48,69	21,18	10,21

Aus den Analysen der Stengel und Blätter folgert Ritthausen, daſs 1) die Blätter stets bedeutend reicher an Trockensubstanz sind, als die Stengel; 2) die Blätter in

(1) J. pr. Chem. LXV, 8; Pharm. Centr. 1855, 164.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

allen Vegetationsperioden durch einen hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen ausgezeichnet sind, welche letzteren fast immer den dritten Theil der gesammten Trockensubstanz der Blätter bilden; 3) die Stengel, Stiele u. s. w. mit der weiteren Entwickelung der Pflanze fortwährend sehr beträchtlich an Holzfaser zunehmen — in viel höherem Grade als die Blätter — womit ihr Gehalt an Nährstoffen stetig sinkt, während die Blätter sich nur wenig in ihrer Zusammensetzung ändern und bis in die letzten Entwickelungsstufen fast unverändert ihren hohen Nahrungswerth bewahren; 4) dafs die Zunahme der Pflanzen an Blättern und Stengeln nicht in gleichem Verhältnisse fortschreitet, sondern die Stengel mehr an Masse zunehmen als die Blätter. — Für die ganze Kleepflanze folgert Ritthausen bezüglich des Verhältnisses der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien: 1) dafs die Kleepflanze in ihrer Jugend sowohl nach ihrer procentischen Zusammensetzung als nach ihrem absoluten Gewicht die gröfste Menge stickstoffhaltiger Substanzen enthält; 2) dafs bei der weiteren Entwickelung die Vermehrung der stickstoffhaltigen und der stickstofffreien Substanzen nicht in demselben Verhältnisse fortschreitet, sofern die letzteren sich viel bedeutender vermehren als die ersteren und das Verhältnifs zu Gunsten der stickstofffreien fortwährend steigt, bis es bei der vollen Blüthe das Maximum erreicht; 3) dafs nach dem Eintritt der vollen Blüthe, wo die Production an Pflanzensubstanz um Vieles geringer als früher ist, die Proteïnverbindungen sich wenig oder gar nicht vermehren, die stickstofffreien Nährstoffe sich nicht in der sonstigen Menge bilden, die Menge der Holzfaser dagegen noch sehr beträchtlich wächst.

Wir fügen hier die Resultate einer andern Untersuchung von Ritthausen (1) an über die Veränderungen des Heues von rothem Klee durch Auswaschen von Regen.

(1) J. pr. Chem. LXV, 13; Pharm. Centr. 1855, 167.

Kleeheu, welches bei anfangender Blüthe gemäht während 2 Wochen fast täglich von Regen getroffen wurde, indeſs noch keine Spuren von Fäulniſs beobachten lieſs, ergab die Zusammensetzung *a*, im Vergleich zu der von gutem Kleeheu *b*, das wenige Tage vorher gemäht war :

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

	Wasser	Asche	Holzfaser	Stickstofffr. Subst.	Proteïnsubst.
a	16,03	7,50	37,24	23,38	15,85
b	16,00	8,04	25,25	36,12	14,59

Es wurden also durch das Regenwasser verhältniſsmäſsig weit gröſsere Mengen stickstofffreier als stickstoffhaltiger Substanzen fortgeführt, in Folge dessen die procentische Menge der letztern sich etwas erhöhte; die procentische Menge der unlöslichen Holzfaser stieg sehr beträchtlich, so daſs der Werth des ausgewaschenen Klees als Futter auch hierdurch in hohem Grade vermindert wurde.

Herth (1) hat Versuche angestellt über den Einfluſs verschiedener Salze auf die Entwickelung der Zuckerrübe. Bezüglich der Einzelnheiten dieser Untersuchungen, aus welchen sich allgemeinere Schlüsse nicht ziehen lieſsen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Ritthausen (2) fand hinsichtlich des Einflusses, welchen das Abblatten der Runkelrübe auf die Entwickelung dieser Pflanze ausübt, daſs derselbe sich nicht nur auf die Quantität der Rübenernte erstreckt (3), sondern auch auf die Qualität derselben. Die Veränderungen der Qualität — Verminderung der stickstoffhaltigen Bestandtheile, des Zuckergehalts und des Futterwerths überhaupt — zeigten sich übrigens bei verschiedenen Rübenarten sehr ungleich. — Weitere Untersuchungen stellte er an über den Einfluſs der Gröſse der Runkelrüben auf deren Zusammensetzung. Er fand, daſs der Procentgehalt der frischen Rübe an

(1) J. pr. Chem. LXIV, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 234. — (2) J. pr. Chem. LXV, 1; Pharm. Centr. 1855, 483. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 786.

Pflanzenernährung und Düngerwirkung.

Trockensubstanz mit der Abnahme des Gewichts steigt (d. h. dafs die kleineren Rüben mehr Trockensubstanz als die gröfseren enthalten), dafs aber im Verhältnifs zur Gesammtmenge der Trockensubstanz die kleinen Rüben weniger Mineralstoffe und Proteïnsubstanzen enthalten, als die gröfseren Rüben, so dafs sich der Nahrungswerth der frischen Rübe nicht genau in dem Verhältnifs erhöht, als die Trockensubstanz steigt, sondern etwas langsamer; der Procentgehalt an Zucker steigt in der frischen Rübe im Allgemeinen mit der Zunahme an Trockensubstanz.

Nahrungsmittel. Untersuchungen vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

J. Pierre hat eine Reihe zum Theil nur auszugsweise bekannt gewordener Untersuchungen über Futterarten und den Nahrungswerth derselben angestellt; seine analytischen Bestimmungen scheinen sich im Allgemeinen auf den Gehalt der Futterarten an Feuchtigkeit und an Stickstoff zu beschränken. Eine erste Mittheilung (1) bespricht, dafs die Blüthen und Blätter von Gras, Klee u. a. Futter viel mehr Stickstoff enthalten, als die Stengel derselben Pflanzen bei gleichem Gewicht. Eine zweite Mittheilung (2), deren wir schon S. 882 gedachten, betrifft die Waizen- und Haferkörner. Eine dritte Mittheilung (3) betrifft den Wasser- und Stickstoffgehalt der Mistel, der gemeinen Distel und der Brennnessel in verschiedenen Entwickelungsstufen. Eine vierte Mittheilung (4) endlich bezieht sich auf das Stroh und die Spreu von Waizen, und das Stroh von Buchwaizen und Raps.

(1) Compt. rend. XL, 658; Pharm. Centr. 1855, 808. An frühere, dasselbe Resultat ergebende Analysen erinnert Payen (Compt. rend. XL, 660). — (2) Compt. rend. XLI, 47; Instit. 1855, 248. — (3) Compt. rend. XLI, 188; Instit. 1855, 261. 269. — (4) Compt. rend. XLI, 566.

Ueber die Zusammensetzung der Cichorienblätter vgl. S. 724, über die des Klee's S. 883 ff., über die von Runkelrüben S. 887, über die der Wurzelknollen von *Dioscorea batatas* (chinesischen Yam-Knollen) S. 718. Ueber Getreide vgl. auch S. 882 f. **Untersuchungen vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.**

Polson (1) hat, ohne nähere Angabe des Ganges der Analyse, folgende Resultate mitgetheilt, die er bezüglich der Zusammensetzung von Mais, Waizen, Bohnen, Gerste, Reis und Hirse erhalten. Für die käufliche, ungetrocknete Substanz fand er :

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Wasser	11,8	11,5	13,2	11,8	10,8	14,8	12,8	10,8	12,0	9,8	8,0
Asche	1,8	1,6	1,6	1,8	1,6	1,5	1,8	1,8	2,8	0,9	1,8
Kleber	8,9	8,7	8,9	9,1	10,9	7,0	24,7	26,6	13,2	7,2	10,1
Stärkmehl	54,8	53,5	54,8	50,1	62,3	56,9	36,4	31,5	52,7	78,8	49,0
Hülsen u. Pflanzenfaser	15,9	16,5	14,9	20,4	8,3	12,4	17,6	18,8	11,5	0,2	25,4
Fett	4,4	4,7	4,4	4,5	1,2	1,2	2,4	2,8	2,6	0,1	3,1
Gummi u. Zucker	2,9	2,3	2,9	2,9	3,8	5,3	4,6	6,5	4,2	1,6	1,5
Summe	100,5	98,8	100,7	100,6	98,9	99,1	100,3	98,8	99,0	98,6	98,9

Mais : a flacher weifser amerikanischer; b flacher gelber amerikanischer; c runder gelber amerikanischer; d runder gelber von Galacz. **Waizen** : e alter amerikanischer; f neuer schottischer, 6 Monate alt. **Bohnen** : g alte irische; h egyptische. **Gerste** : i neue schottische, 6 Monate alt. **Reis** : k Patna, gereinigt. **Hirse** : l egyptische.

Th. Anderson (2) hat eine grofse Anzahl Leinsamenkuchen von verschiedenem Ursprung, auch zwei Sorten Rapskuchen auf den Gehalt an Wasser, an Oel, an Stickstoff und daraus an Proteïnsubstanzen, an Zucker und Schleim, an Faser und an Asche untersucht; derselbe (3) hat auch die Oelkuchen von der Erdnufs *(Arachis hypogaea)* in derselben Weise untersucht.

(1) Chem. Gaz. 1855, 211; J. pr. Chem. LXVI, 320. — (2) Aus dem Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland 1855, Nr. 49, p. 48 in Pharm. Centr. 1855, 582. — (3) Aus derselben Zeitschrift, Nr. 48, p. 552 in Pharm. Centr. 1855, 826.

Untersuchungen vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

Ritthausen (1) hat Mittheilungen gemacht bezüglich der Zusammensetzung und des Nahrungswerthes mehrerer in der Landwirthschaft als Futtermittel angewendeter Fabrikrückstände, namentlich der Destillationsrückstände (der Schlempe) von der Spiritusfabrikation aus Kartoffeln und aus Getreide und der Rückstände von der Bierproduction, der Malzkeime und der Treber. Scheven (2) hat, im Anschlufs an diese Untersuchungen, die Asche von Gerstenmalz, von Trebern und Malzkeimen untersucht.

Zuckerfabrikation.

W. Stein (3) untersuchte mehrere Colonialzucker-Melassen, für welche er folgende procentische Zusammensetzungen fand :

Nr.	Spec. Gew.	Rohrzucker	Schleimzucker	Wasser	Asche
1	1,41	34,589	35,626	27,078	2,712
2	1,41	24,472	41,527	31,672	2,329
3	1,40	15,261	40,700	41,139	2,900
4	1,41	13,415	42,770	40,770	3,046
5	1,41	14,302	42,712	39,568	3,428
6	1,44	7,769	59,183	30,167	2,882

Cail (4) hat sein Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus den Runkelrüben durch Aussüfsen derselben beschrieben; nach demselben soll das die Veränderung des Zuckers bedingende Pflanzeneiweifs zuerst durch Erhitzen der zerschnittenen Rüben in Wasserdampf zum Gerinnen gebracht und dann erst der Zucker aus denselben ausgezogen werden. Auch Dubrunfaut (5) hat Mittheilungen über das Aussüfsen der Runkelrüben gemacht, namentlich in Beziehung darauf, wie die Endosmose dabei mitwirkt.

Weingeist.

Ueber die Gewinnung des Saftes der Runkelrüben nach dreierlei gebräuchlichen Verfahrungsarten und über die

(1) J. pr. Chem. LXVI, 289; Chem. Centr. 1856, 54. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 315; Chem. Centr. 1856, 56. — (3) Aus dem polytechn. Centralblatt, 1855, 68 in Pharm. Centr. 1855, 156; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 391. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel, Février 1855, 104 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 443. — (5) Compt. rend. XLI, 834; Instit. 1855, 394.

geistige Gährung dieses Saftes hat Payen (1) Mittheilungen gemacht, über die Gewinnung von Weingeist (2) aus Feigen Robinet (3), über die aus Brombeeren Campani (4), über die aus Queckenwurzel Rabourdin (5), über die von Weingeist aus Krappwurzel, als einem Nebenproduct bei der Garancinefabrikation Walz (6). Bezüglich der in der letzten Zeit empfohlenen Darstellung von Weingeist aus Holz und cellulosehaltigen Substanzen im Allgemeinen (7), nach Umwandlung der Cellulose zu Zucker mittelst Schwefelsäure, hat H. Ludwig (8) die Resultate eines von Knackfuss angestellten Versuchs über die Gewinnung von Branntwein aus leinenen Lumpen mitgetheilt; dafs die Fabrikation von Weingeist aus Holz in ökonomischer Beziehung wohl weniger vortheilhaft ist, als die aus Kartoffeln, hat Pettenkofer (9) gezeigt. In England liefs sich Bordier (10) ein Verfahren, auf diese Art Weingeist.

(1) Aus dessen Traité de la destillation des betteraves, Paris 1855, in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 58. — (2) Ueber die Darstellung von entfuseltem absolutem Alkohol machte W. Stein (aus dem polytechn. Centralblatt 1855, 69 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 429) Mittheilungen. — In England ist, um den Künsten und Gewerben die Benutzung von Weingeist zu wohlfeilerem Preise, als durch die dortige Branntweinsteuer bedingt war, zu ermöglichen, auf Grundlage eines dem Gouvernement von Graham, A. W. Hofmann u. Redwood erstatteten Berichts (Pharm. J. Trans. XIV, 556; XV, 28; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 120) der steuerfreie Ankauf eines starken (von 0,830 spec. Gew., oder stärkeren), mit $^1/_9$ seines Volums an s. g. gereinigtem (von den färbenden Brandölen befreitem) Holzgeist versetzten Weingeists gesetzlich geregelt worden (die gesetzlichen Bestimmungen vgl. Pharm. J. Trans. XV, 138). Dieser s. g. *methylated spirit* ist nicht trinkbar und kann nicht trinkbar gemacht werden, ersetzt aber für die meisten technischen Zwecke den gewöhnlichen Weingeist. — (3) J. pharm. [3] XXVII, 191. — (4) Cimento II, 210. — (5) J. pharm. [3] XXVIII, 68; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 406; vgl. Jahresber. f. 1854, 797; die Gewinnung von Branntwein aus Queckenwurzeln hatte Leroi schon 1811 vorgeschlagen. — (6) N. Jahrb. Pharm. III, 217. — (7) Jahresber. f. 1854, 625. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 22; Pharm. Centr. 1855, 512. — (9) Aus d. bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1855, 136 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 387; Pharm. Centr. 1855, 557. — (10) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Mai 1855, 436 in Dingl. pol.. J. CXXXVI, 387.

Weingeist. Weingeist aus Holz zu fabriciren, patentiren; in Frankreich Melsens (1) ein zu demselben Zwecke diensames Verfahren, aus den verschiedenartigsten vegetabilischen Substanzen (Pflanzenbestandtheilen, Fabrikationsrückständen, altem Papier und Lumpen u. a.) durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure im Papin'schen Topfe zunächst Zucker zu bilden.

Ein Verfahren, zum Zweck der geistigen Gährung die Bildung von Zucker aus Getreide, statt durch Malzen und Einmaischen, durch Behandlung mit Schwefelsäure zu bewirken, hat Leplay (2) beschrieben.

Bier. W. Martius (3) fand bei der Untersuchung von acht Sorten Erlanger Lagerbier den Aschengehalt zwischen 0,269 und 0,303, im Mittel = 0,288 pC., den Extractgehalt (auf hallymetrischem Wege bestimmt) im Mittel = 3,693 pC., das spec. Gewicht schwankend zwischen 1,010 und 1,015. Die Untersuchung der Asche ergab, nach Abzug der Kohle (die Phosphorsäure ist nach Martius in Form pyrophosphors. Salze in der Asche enthalten) :

KO	NaO	MgO	CaO	PO_5	Cl	SO_3	SiO_2	Summe
37,22	8,04	5,51	1,93	32,09	2,91	1,44	10,82	99,96

Walz (4) hat Analysen mitgetheilt, die unter seiner Leitung mit mehreren Proben angeblich verfälschtem Landauer Biers (*a*), mit Bier aus dem Hofbrauhaus in München (*b*) und mit mehreren Sorten Speyerer Biers (*c*) angestellt wurden. Es ergab sich :

	Spec. Gew.	Weingeist	Abdampfrückstand	Kohlensäure	Asche
a	1,018-1,020	3,15-3,65 pC.	5,80-6,25 pC.	0,133-0,185 pC.	0,42-0,49 pC.
b	1,026	3,22	8,15	0,196	0,51
c	1,019-1,025	3,56-5,65	5,86-7,14	0,242	0,49

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Août 1855, 106 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 426. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Novembre 1855, 297 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 424. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 368; N. Repert. Pharm. III, 529; Pharm. Centr. 1855, 98; J. pr. Chem. LXV, 117; Dingl. pol. J. CXXXV, 465. — (4) N. Jahrb. Pharm. III, 312; Pharm. Centr. 1855, 701.

und für die Zusammensetzung der Aschen : Bier.

	KO	NaO	MgO	CaO	PO_5	Cl	SO_3	SiO_3	Summe
a	38,35	7,68	3,78	2,45	33,76	2,75	1,36	9,87	100,00
b	36,58	9,03	5,64	1,48	31,69	3,14	1,68	9,96	100,00
c	37,68	6,59	4,66	2,98	33,10	2,14	2,56	10,29	100,00

Wein. Walz (1) untersuchte eine grofse Zahl von Weinen aus der bayerischen Pfalz auf ihren Gehalt an freier Säure und an Alkohol.

Fleisch. Payen (2) hat das Fett des Fleisches verschiedener Fische untersucht. Die mit Aether aus dem Fischfleisch ausziehbaren Substanzen zeigten verschiedene Flüssigkeit bei 19° und setzten bei viermonatlichem Verweilen bei einer zwischen 12 und 14° schwankenden Temperatur verschiedene Mengen körnigen festen Fettes ab. Das Oel des Aals z. B., anfänglich das flüssigste, war zu einer schmierigen Masse gestanden, die auf ein Filter gebracht etwas über die Hälfte ihres Volums an wenig gefärbtem flüssigem Fett ablaufen liefs; das Oel des Meerals gab ein erstarrtes, dem des Aals in Färbung und Ansehen ähnliches Fett; die Fettsubstanz des Härings gab viel, die des Lachses nur wenig körnig abgeschiedenes Fett. Noch für die Fette mehrerer anderen Fische hat Payen die verschiedene Consistenz im frischen Zustand und nach dem Verweilen in der angegebenen niedrigeren Temperatur verzeichnet. Er fand ferner, dafs das Fett verschiedener Fische sehr ungleich trocknend ist; Lachsöl war z. B. auf Bleiblech nach 8 Tagen ziemlich vollständig getrocknet, während Aalöl in dünnerer Schichte noch nach 14 Tagen seine ölige Beschaffenheit behalten hatte. Die filtrirten Fischöle fand Payen bestehend aus einer leichter verseifbaren fetten Substanz, die sich zuerst mit Alkalien verbindet und dabei fast allen Farbstoff zurückhält, und aus einem in gröfserer Menge vorhandenen öligen Theil, welcher für sich abge-

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 22. — (2) Compt. rend. XLI, 1; J. pr. Chem. LXVII, 54; Dingl. pol. J. CXXXIX, 58.

Fleisch. schieden schwach strohgelb gefärbt erscheint. Bezüglich der weiteren Einzelresultate wie auch der Fütterungsversuche, welche den günstigen Einflufs des Fischfleisches als Nahrungsmittels (namentlich der nahezu vollständigen Aufnahme des darin enthaltenen Fetts und Stickstoffs in den Organismus) bestätigten, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Girardin (1) hat amerikanisches Salzfleisch und gesalzenen Speck, wie solche Nahrungsmittel 1855 in Frankreich importirt wurden, untersucht und mit inländischem Fleisch und Speck verglichen. Wir entnehmen seiner Mittheilung folgende Resultate für inländisches Fleisch und Speck (*a* frisch, *b* bei 100° getrocknet) und für amerikanische gesalzene Waare (*a* wie sie den Fässern entnommen wurde, *b* bei 100° getrocknet) :

	Rindfleisch				Speck			
	inländisches		amerikanisches		inländischer		amerikanischer	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Wasser	75,90	—	49,11	—	69,55	—	44,06	—
Fibrin und Zellgewebe	15,70	65,14	24,82	48,78	9,53	31,30	21,28	38,03
Fett	1,01	4,19	0,18	0,35	11,77	38,65	7,01	12,53
Albumin	2,25	9,34	0,70	1,38	3,20	10,51	0,40	0,71
Extractivstoffe	2,06	8,55	3,28	6,44	3,45	11,33	3,91	6,99
Lösliche Salze	2,95	12,24	21,07	41,39	1,64	5,39	22,82	40,78
Verlust	0,13	0,54	0,84	1,66	0,86	2,82	0,52	0,96
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff in 100 Th.	3,00	12,58	4,62	9,10	3,73	12,26	3,20	5,73
Phosphorsäure in 100 Th.	0,22	0,98	0,62	1,22	0,55	1,81	0,33	0,59
Chlornatrium in 100 Th.	0,49	2,03	11,52	22,6	0,50	1,63	11,61	20,74

In der stark braun gefärbten Salzlake, in welcher das gesalzene Rindfleisch aus Amerika gewesen war, fand Girardin 62,28 pC. Wasser, 1,23 Albumin, 3,40 andere organische Substanzen (den Totalgehalt an Stickstoff 0,267 pC.), 0,48 Phosphorsäure, 29,01 Chlornatrium, 3,65 andere Salze.

(1) Compt. rend. XLI, 746; Dingl. pol. J. CXXXIX, 222.

Fleisch.

Girardin kommt nach der Erörterung der Ergebnisse der Analysen, der mit den verschiedenen Fleischarten bei dem Kochen erhaltenen Resultate, und der Preise zu der Ansicht, dafs das gesalzene amerikanische Rindfleisch, obwohl mehr Stickstoff und Phosphorsäure enthaltend, als das frische inländische Fleisch mit 75 pC. Wasser, und für denselben Preis fast das doppelte Quantum jener Stoffe darbietend, doch dem letzteren als Nahrungsmittel weit nachsteht; in noch höherem Grade steht der gesalzene amerikanische Speck dem inländischen nach. Girardin glaubt, dafs überhaupt das Einsalzen kein zweckmäfsiges Verfahren sei, um das in Amerika in so grofser Menge producirte Fleisch für Europa nutzbar zu machen.

Nach Morel-Fatio und Verdeil (1) lassen sich animalische und vegetabilische Nahrungsmittel in der Art conserviren, dafs man sie gereinigt und in kleinere Stücke zerschnitten kurze Zeit der Einwirkung des Wasserdampfs unter 4 bis 5 Atmosphären Druck aussetzt, dann (bei dem Fleisch, nachdem es noch feiner zerschnitten mit zwischengestreutem Salz während einiger Stunden in Berührung blieb) in einem Luftstrom von 32 bis 40° trocknet, und nun vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt (2).

Van den Corput (3) sucht in einer Abhandlung über die Natur des in geräuchertem Fleisch und Würsten sich bildenden Gifts zu zeigen, dafs der Träger desselben ein Pilz oder eine Alge sei, welche zu den Sarcinen gehöre und von ihm als *Sarcina botulina* bezeichnet wird.

(1) Aus dem Moniteur industriel 1855, Nr. 1956 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 300. — (2) Warnecke (Dingl. pol. J. CXXXVIII, 432, aus d. Repertory of Patent-Inventions, November 1855, S. 450) liefs sich in England ein Verfahren zum Conserviren von Gemüsen und Früchten patentiren, nach welchem diese dem von kochsalzhaltigem Wasser gelieferten, auf 93 bis 204° erhitzten Dampf 5 bis 18 Minuten lang ausgesetzt, dann in reinem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und zusammengeprefst werden sollen. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 336.

Milch.

Ueber die Zusammensetzung der Kuhmilch vgl. S. 739 f. — Herpin (1) hat einen günstigen Bericht abgestattet über Mabru's Verfahren zum Conserviren der Milch. Dasselbe besteht darin, die Milch in ein metallenes Gefäfs zu füllen, das oben in ein dünnes sich trichterförmig erweiterndes Bleirohr endigt, über sie (in der trichterförmigen Erweiterung) eine vor Berührung mit der Luft schützende dünne Oelschichte zu giefsen, die Milch in dem Gefäfse etwa eine Stunde lang auf 75 bis 80° zu erhitzen und so die Luft auszutreiben, und nach dem Abkühlen die Bleiröhre luftdicht zusammenzudrücken und über dieser Stelle abzuschneiden und zuzulöthen.

Kochsalz.

Th. Anderson (2) hat mehrere Kochsalzsorten, die in Schottland bei der Butterbereitung verwendet werden, analysirt. Kemper und Kraut (3) analysirten Viehsalz von der Sülzer Saline in Hannover.

Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe. Brennstoffe.

C. v. Hauer (4) untersuchte die Steinkohlen von Rossitz in Mähren, Filipuzzi (5) die von Cludinico in Krain, Rowney (6) Anthracit von verschiedenen Orten Schottlands, Faifst (7) mehrere Steinkohlen von der Ruhr und Saar, Coaks ebendaher, Holz- und Torfkohlen. Geuther (8) untersuchte ein Mineral von Torbanehill bei

(1) Bulletin de la Soc. d'Encouragement, Juillet 1855, 400; J. pharm. [3] XXVIII, 367; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 142; Pharm. Centr. 1855, 780. — (2) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland, Nr. 48, p. 552 in Pharm. Centr. 1855, 325. — (3) Aus dem Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königr. Hannover, 1855, 437 in Pharm. Centr. 1855, 691. — (4) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1855, Heft 1, 189. — (5) Wien. Acad. Ber. XVII, 440; J. pr. Chem. LXVIII, 124. — (6) Aus dem Edinb. New Phil. Journ., new series, II, 141 in Pharm. Centr. 1855, 530. — (7) Aus d. württemberg. Gewerbebl. 1855, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CXXXV, 461. — (8) Aus dessen Inaugural-Dissertation (Göttingen 1855) in Ann. Ch. Pharm. XCVII, 277; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 417.

Bathgate in der Grafschaft Linlithgow in Schottland, bezüglich dessen es, wie bei der s. g. Boghead-Cannelkohle (1), streitig war, ob es als Steinkohle oder als eine bituminöse Substanz zu betrachten sei, und erklärte es namentlich nach den Destillationsproducten und Aschenbestandtheilen, wie auch nach der mikroscopisch-anatomischen Untersuchung, für einen bituminösen Schiefer. Brennstoffe.

Ein Verfahren, den Temperaturgrad der Verbrennung eines jeden Brennstoffes in atmosphärischer Luft dadurch zu erhöhen, dafs man die Verbrennung unter einem höheren Druck als dem gewöhnlichen atmosphärischen vor sich gehen läfst, liefsen sich Heintz, Steinheil und Exter (2) in Bayern patentiren.

Combes und Violette (3) machten Mittheilungen über Ebelmen's und über Beaufumé's Verfahren, aus schlechteren Brennstoffen (Kohlenstübbe, Holzkohlengrus, erdigen Steinkohlen, Torf u. a.) Gas zu entwickeln und mittelst dieses eine Verwerthung jener Stoffe als Brennmaterialien, unter Vermeidung von Rauch, zu erzielen.

Pitschke (4) hat Untersuchungen über das Steinkohlengas, mit besonderer Rücksicht auf die Ursache seiner Leuchtkraft, ausgeführt. Das (von der englischen Gesellschaft zu Berlin dargestellte) Leuchtgas gab ihm in wiederholten Versuchen bei dem Zusammenleiten mit Chlor nur eine unbedeutende Menge Chlorelayl, und er hält den Gehalt an Elayl in diesem Leuchtgas nur für gering. Ein Benzolgehalt des Leuchtgases liefs sich bei dem Durchleiten des letzteren durch rauchende Salpetersäure an der Bildung von Nitrobenzol, dessen Identität sorgfältig constatirt wurde, Leuchtgas.

(1) Jahresber. f. 1853, 760. — (2) Aus dem Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern, 1855, 519 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 349; Pharm. Centr. 1855, 843. — (3) Aus d. Bulletin de la Soc. d'Encourag. März 1855, 152 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 33. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXI, 257; J. pr. Chem. LXVII, 415.

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung. nösen Schiefers von Werther bei Bielefeld und namentlich das dabei sich entwickelnde Leuchtgas, H. Schröder (1) die Destillationsproducte eines bituminösen Schiefers von Bruchsal. Ueber das durch Destillation von bituminösem Schiefer dargestellte Paraffin vgl. auch S. 630. Die Leuchtkraft und den Beleuchtungswerth der Paraffinkerzen untersuchte Karmarsch (2).

Oel. Concentrirte Chlorzinklösung an der Stelle von Schwefelsäure zu der Läuterung des Rüböls anzuwenden, schlug R. Wagner (3) vor.

Talg. W. Stein (4) hat seine Erfahrungen darüber, wie das Talgschmelzen ohne Geruch auszuführen sei, mitgetheilt. Das Evrard'sche Verfahren (5) fand er diesem Zweck nicht entsprechend. Von seinen weiteren Versuchen führen wir nur das wichtigste Resultat an, dafs bei nassem wie bei trockenem Schmelzen aller übele Geruch vermieden werden könne, wenn man auf die Mündung des Schmelzgefäfses einen 3 bis 4 Zoll breiten, mit Packleinwand an der Stelle des Siebbodens überzogenen, mit einem Gemenge von gelöschtem Kalk und frisch ausgeglühten haselnufsgrofsen Holzkohlen angefüllten Siebkranz dampfdicht aufsetze; die durch dieses Gemenge gestrichenen Dämpfe seien vollkommen geruchlos.

Stearinfabrikation. Ueber die Zersetzung der Fette durch Wasser bei erhöhter Temperatur unter hohem Druck und die darauf beruhende Darstellung fetter Säuren vgl. S. 527; ein Verfahren zur Fabrikation der fetten Säuren, nach welchem thierische und vegetabilische Fette durch Erhitzen mit reinem oder schwach angesäuertem Wasser auf 170 bis 205° zu fetten Säuren und Glycerin zerlegt werden, liefs sich

(1) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 437. — (2) Aus den Mitth. d. hannoverschen Gewerbevereins 1855, Heft 5 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 188; Pharm. Centr. 1855, 757. — (3) N. Jahrb. Pharm. III, 25. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVI, 225. — (5) Jahresber. f. 1851, 730 f.

auch Melsens (1) für England patentiren. Für die Darstellung fetter Säuren sind auch Pelouze's Untersuchungen über die Verseifung von Fetten durch Seifen (vgl. S. 530) von Wichtigkeit. Ueber Cambacères' Verfahren (2) zur Darstellung fetter Säuren hat Dumas (3) einen Bericht erstattet, welcher es zweifelhaft läfst, ob dasselbe für die Technik Vortheile bietet. Stearinfabrikation.

Ueber die Anwendung des Chlorzinks zum Imprägniren des zu conservirenden Holzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, haben Durlach (4) und A. Schweitzer (5) Mittheilungen gemacht; namentlich der Letztere glaubt auf die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen ein für diese Präparation sprechendes Urtheil basiren zu können. Anwendung der Pflanzenfaser. Conserviren des Holzes.

Blet (6) empfahl als sehr vortheilhaft, Flachs und Hanf mittelst Harnstoff und Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu rösten. Von dem Verfahren ist nur bekannt geworden (7), dafs der Flachs in Wasser, das auf 100 Liter 1 Kilogrm. Harnstoff enthält, bei 25° 2 Tage lang gähren soll, wo er dann ausgedrückt und getrocknet werden könne; die rückständige Flüssigkeit sei wegen ihres Gehalts an kohlens. Ammoniak und kohlens. Kali als Düngmittel verwendbar. Flachsbereitung.

Darnis (8) berichtete über Didot's verbessertes Verfahren, vegetabilische Gewebe mittelst Chlorkalk zu bleichen; es beruht im Wesentlichen darauf, zur Zersetzung des Chlorkalks künstlich dargestellte Kohlensäure anzuwenden. Bleichen.

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, September 1855, 207 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 126. — (2) Jahresber. f. 1853, 766. — (3) Compt. rend. XL, 1164. — (4) Aus d. Notizbl. d. Architekten- und Ingenieur-Vereins f. Hannover, III, 559 in Pharm. Centr. 1855, 160. — (5) Aus d. Zeitschr. d. hannover'schen Architekten- u. Ingenieur-Vereins, 1855, Bd. I, Heft 2 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 327. — (6) Compt. rend. XL, 78; Dingl. pol. J. CXXXVI, 78. — (7) Aus d. Moniteur industriel vom 21. Januar 1855 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 78. — (8) Aus d. Moniteur industriel 1855, Nr. 1986 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 376.

Färberei. Ueber verschiedene Farbstoffe vgl. S. 657 ff. — Haeffely (1) liefs sich in England ein Verfahren patentiren, aus Bleiglätte und Natronlauge zuerst Bleioxyd-Natron, dann durch Einwirkung von Zinn auf dieses zinns. Natron darzustellen. — Calvert (2) hat seine Ansichten über die Wirkungen der Gallussäure und der Gerbsäure bei dem Färben (3) ausführlicher entwickelt. A. Lindner (4) machte Mittheilungen über die Bereitung der Aloëtinsäure (Aloësäure) und ihre Verwendung in der Wollenfärberei. — W. Tod (5) bestimmte für mehrere Galläpfelsorten, durch Ausziehen der gröblich gepulverten Substanz mit alkoholhaltigem Aether nach Mohr's Verfahren, den Gerbsäuregehalt, aufserdem auch den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 100°. Er erhielt folgende Resultate:

Galläpfelsorte	Feuchtigkeit	Gerbsäuregehalt der lufttrocknen	getrockn. Subst.
Schwarze Smyrnaer	9,600 pC.	33,750	37,339 pC.
Grüne "	10,500 "	53,750	60,056 "
Weifse "	4,423 "	60,565	63,367 "
Schwarze Aleppo	9,167 "	37,630	41,429 "
Hellgrüne "	8,602 "	48,550	53,124 "
Weifse "	9,091 "	59,360	65,303 "
Krongallen aus Morea	8,500 "	29,205	31,913 "
Puglieser	6,000 "	40,001	42,564 "
Istrianer	8,000 "	38,020	41,326 "

Die so dargestellte Gerbsäure enthielt ungefähr 1 pC. Asche; die Asche der aus weifsen Smyrnaer Galläpfeln dargestellten Gerbsäure enthielt 13,4 pC. Kalk und 21,3 pC. Phosphorsäure.

(1) Chem. Gaz. 1855, 59; aus d. London Journ. of Arts, Januar 1855, 12 in Dingl. pol. J. CXXXV, 216; J. pr. Chem. LXV, 122. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1058. — (2) Aus d. Edinb. New Phil. Journ., April 1855, 265 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 221; J. pharm. [3] XXX, 31. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 802. — (4) Dingl. pol. J. CXXXV, 312. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 9; Pharm. Centr. 1855, 756.

Mineralogie.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) hat gesucht, eine Eintheilung der Mineralien aufzustellen, in welcher die Oberabtheilungen auf den allgemeinen Character der chemischen Zusammensetzung (die Art der Säure in salzartigen Verbindungen z. B.), die Unterabtheilungen auf die physikalischen Eigenschaften und namentlich die Analogieen bezüglich der Form sich stützen. Wir müssen auf seine Mittheilung und die sie begleitende Tabelle verweisen. Allgemeines. Classification.

Ueber Winkelmessung an Mineralien vgl. S. 14; über Kobell's Stauroscop als ein Hülfsmittel, die Krystallform von Mineralien zu bestimmen, S. 139 ff. Bestimmung der Krystallform.

Kokscharow hat sein ausgezeichnetes Werk »Materialien zur Mineralogie Rufslands«, aus dessen früheren Lieferungen bereits in den vorhergehenden Jahresberichten so viele Resultate mitgetheilt wurden, fortgesetzt, und darin die von Anderen bezüglich russischer Mineralien erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt und seine eigenen krystallographischen Forschungen niedergelegt. Das im Jahre 1855 Erschienene (2) enthält Angaben über Glimmer, Tschew-

(1) Compt. rend. XL, 177; Instit. 1855, 36. — (2) Materialien zur Mineralogie Rufslands II, Lieferungen 13 bis 15.

kinit, Nephelin, Antimonglanz, Pyrophyllit, Tellursilber und Tellurblei, und Nachträge zu dem früher über Bleivitriol, Apatit und Vesuvian Mitgetheilten. Dem Plan dieses Berichtes entsprechend, können wir hier nur die wesentlichsten neuen Resultate an den betreffenden Orten hervorheben.

Polymerer Isomorphismus. Scheerer (1) hat weitere Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus mitgetheilt, im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) darüber, dafs 3 HO ohne Formänderung 1 MgO und $3\ Al_2O_3$ ebenso $2\ SiO_3$ vertreten können. Er findet jetzt neue Anhaltspunkte zur Beibehaltung seiner Ansicht in der Untersuchung von Epidoten und von Vesuvianen (vgl. bei diesen).

Einschlüsse und Verwachsungen. Söchting (3) hat seine Mittheilungen über Einschlüsse und Verwachsungen von Mineralien fortgesetzt.

Metalloïde. Diamant. Dufrénoy (4) hat einen, ihm von Halphen mitgetheilten, Diamant von beträchtlicher Gröfse beschrieben, welcher im Allgemeinen rhombendodecaëdrische Form zeigt, 52,275 Grm. oder 254,5 Karat wiegt und nach Halphen das spec. Gew. 3,529 bei 15° hat. Dieser Stein, aus dem District Bogagem in Brasilien stammend (5), ist der gröfste unter den Diamanten, die bis jetzt aus Brasilien nach Europa gekommen sind; er ist als der *Südstern* bezeichnet worden.

Graphit. Nordenskiöld (6) untersuchte den (nur 1,8 pC. unverbrennliche Bestandtheile enthaltenden) Graphit von Ersby und Storgård im Kirchspiele Pargas in Finnland, und kam zu dem Schlufs, dieses bisher als hexagonal

(1) Pogg. Ann. XCV, 497. 615. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1147; f. 1850, 29; f. 1851, 19. 752; f. 1852, 365. 378. 400. Eine Zusammenstellung der früheren und der neueren Resultate findet sich im J. pr. Chem. LXVIII, 319. — (3) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften IV, 1; V, 288; VI, 361. Vgl. Jahresber. f. 1854, 805. — (4) Compt. rend. XL, 3; Instit. 1855, 2; Pogg. Ann. XCIV, 475; Pharm. Centr. 1855, 97. — (5) Er ist vielleicht identisch mit dem im Jahresber. f. 1853, 774 erwähnten. — (6) Pogg. Ann. XCVI, 110.

betrachtete (1) Mineral sei monoklinometrisch. Die hauptsächlichsten Flächen wären ∞P∞.(∞P∞). — P.(— P2) (der Krystall ist so gestellt, dafs die dem deutlichen Durchgang entsprechende und früher als basisch betrachtete Fläche als ∞P∞ gedeutet ist). Es ist nach Nordenskiöld die Neigung der schiefstehenden Axen = 88° 20′, das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,7069 : 0,5089; ∞P∞ : (— P 2) = 106° 21′, (— P 2) : (— P 2) im klinodiagonalen Hauptschnitt = 122° 24′. Gewöhnlich sind die Krystalle so ausgebildet, dafs (— P 2) als niedriges Prisma auftritt, dessen schärfere Kanten durch (∞P∞) abgestumpft sind und an dessen Enden die (sonst gewöhnlich als Basis betrachtete) Fläche ∞P∞ auftritt. Graphit.

Ueber das spec. Gew. des reinen Graphits vgl. S. 296.

Gueymard (2) hat seine Mittheilungen über das Vorkommen und die Verbreitung des Platins in den Alpen fortgesetzt. Metalle. Platin.

Claus (3) untersuchte, nach dem S. 814 angegebenen Verfahren, I ein Platinerz von den goroblagodat'schen Werken am Ural, II ein amerikanisches Erz, III Osmium-Iridium in glänzenden sechsseitigen Tafeln (der Fundort ist nicht angegeben). Für die letztere Analyse war das Osmium-Iridium mit Salpeter und Kali im Silbertiegel aufgeschlossen, und das Osmium ist aus dem Verlust bestimmt; in den ersteren Analysen bedeutet X in Königswasser Unlösliches. — M. Böcking (4) untersuchte Platinerz von Borneo (IV), und zwar sorgfältig ausgelesene Platinkörnchen (das rohe Erz war ein Gemenge von kleinen, meist abgerundeten Platinkörnern mit Körnchen von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Magneteisen und sehr geringen Platinerze. Osmium-Iridium.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 806. — (2) Compt. rend. XL, 1274; im Ausz. Instit. 1855, 212. Vgl. Jahresber. f. 1852, 831; f. 1854, 807. — (3) In der S. 423 angef. Schrift, 60. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 243; J. pr. Chem. LXVII, 207; Chem. Centr. 1856, 125.

Mengen eines gelblichen, eines fast rubinrothen und eines farblosen, sehr harten Minerals).

	Pt	Rh	Pd	Os	Ir	Ru	Au	Fe	Cu	CaO	X	Summe
I)	85,97	0,96	0,75	0,54	0,98	—	—	6,54	0,86	0,50	1,60	98,70
II)	81,02	1,98	0,93	0,95	0,98	—	—	7,91	0,61	Spur	4,40	98,78
III)	10,08	1,51	Spur	27,32	55,24	5,85	—	Spur	Spur	—	—	100,00
IV)	82,60	—	—	0,30	0,66	—	0,20	10,67	0,13	—	3,80*)	98,36

*) Osmium - Iridium.

Blei. Körner von Gediegen-Blei wurden auf mehreren Goldseifen am Ural, vorzüglich auf denen von Jekaterinburg, gefunden (1), und ähnliches Vorkommen später im nordöstlichen Theile des Altai'schen Bergwerksbezirkes und in der zu den Belsiner goldführenden Sandbergen gehörenden Goldseife Tomilonskaja beobachtet.

Nöggerath (2) hat, nach den ihm von Majerus mitgetheilten Nachrichten und Handstücken, über das Vorkommen des Gediegen-Bleis von Zomelahuacan im Staate Veracruz berichtet. Das Blei kommt hier in ziemlich feinkörnigem und feinschuppigem Gemenge mit Bleiglanz und Bleiglätte (seltener zugleich mit Weifsbleierz) vor, in sehr ungleichem Grade des Auftretens, manchmal in 1 bis 2 Linien dicken Schnüren oder Plättchen gleichsam als Ausfüllung dünner Spalten; es ist an der Oberfläche schwarz angelaufen. Der Erzgang, in welchem das Blei-haltige Gemenge gefunden wird, setzt in metamorphischem weifsem körnigem Kalkstein auf. Nach dem ganzen Vorkommen ist nicht anzunehmen, dafs bei der Bildung dieses Gemenges Einflüsse von Feuer von der Oberfläche aus obgewaltet haben. — Nöggerath hat mit dieser Mittheilung eine Zusammenstellung der früheren Angaben über das Vorkommen von Gediegen-Blei verbunden.

Aluminium? Stocker (3) hat glimmerartige Blättchen aus einer

(1) Nach d. Russischen Berg-Journal in Hingenau's österreich. Zeitschr. 1854, Nr. 52, 413, und daraus in Jahrb. Miner. 1855, 337. — (2) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. VI, 674; Jahrb. Miner. 1856, 40. — (3) Compt. rend. XLI, 412; J. pr. Chem. LXVI, 470.

Thonformation bei Saint-Austel in Cornwallis für Gediegen-Aluminium gehalten.

Genth (1) untersuchte I Tetradymit von der Tellurgrube, Fluvanna-County in Virginien, welcher breitblätterig in zersetztem Glimmerschiefer vorkommt und nach Genth die Varietät ist, für welche C. Fisher (2) einen beträchtlichen Selengehalt angegeben hatte; und II einen mit Quarz und Gold zusammen vorkommenden Tetradymit, wahrscheinlich von demselben Fundort, vielleicht aber auch von der Whitehall-Grube, Spotsylvania-County in Virginien. Er fand in: Telluride; Arsenide. Tetradymit.

	Bi	Te	Se	S	Summe
I)	53,07	48,19	Spur	—	101,26
	53,78	47,07	Spur	—	100,85
	51,56	49,79	Spur	—	101,35
II)	?	46,10	—	0,37	

in naher Uebereinstimmung mit der Formel $BiTe_3$, in welcher ein Theil des Tellurs durch Schwefel ersetzt sein kann (3).

A. Vogel d. j. (4) untersuchte den im Quarz des Hühner-Kobels bei Zwiesel derb vorkommenden Arsenikkies (spec. Gew. 6,21) und fand darin Arsenikkies.

7,44 S; 54,70 As; 35,20 Fe; Spur von Cu (Summe 97,34).

Er nimmt dafür die schon von Jordan (5) für einen Arsenikkies von der Grube Felicitas zu Andreasberg vorgeschlagene Formel $FeS + Fe_2As^3/_2$ an, und betrachtet den Arsenikkies mit dieser Mischung als eine von dem gewöhnlichen verschiedene Species.

Kenngott (6) fand auf regulär krystallisirtem Silberglanz von Joachimsthal auch rhombische Formen (im Wesentlichen die hexagonal aussehende Combination P . m $\breve{P}\infty$, Sulfuride. Silberglanz. Acanthit.

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 15; J. pr. Chem. LXIV, 466; Pharm. Centr. 1855, 388. — (2) Jahresber. f. 1849, 718. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 833; f. 1853, 777. — (4) Jahrb. Miner. 1855, 674. — (5) J. pr. Chem. X, 436. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 238; Pogg. Ann. XCV, 462.

Acanthit. wo m > 1; Neigungswinkel der kürzeren Endkanten von P im Endeck = 50° ungefähr, der längeren Endkanten daselbst = 65°). Die rhombischen Krystalle sind eisenschwarz, metallglänzend, undurchsichtig, von Härte 2,5 und darunter, milde und geschmeidig, von unebenem Bruch, ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit, von spec. Gew. 7,31 bis 7,36; sie zeigten vor dem Löthrohr dasselbe Verhalten wie Silberglanz, und Kenngott betrachtet sie als rhombisches Schwefelsilber und benennt sie als Acanthit.

Zinnober. (Korallenerz.) Plattner (1) beschrieb ein eigenthümliches Korallenerz von Idria, welches theils aus einer krystallinischen, einzelne Parthieen mit sternförmigem Bruche einschliefsenden Masse, theils aus Korallen von ¼ bis 1½ Zoll im Durchmesser mit krummschaligem Bruche besteht. Es ist graulichschwarz, von 2,67 (?) spec. Gew. und Härte 8 (?); es besteht hauptsächlich aus kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, hält gegen 17 pC. eisenoxydulreichen fein zertheilten Kieselthon, so wie kohlige Theile (aber kein Idrialin), und nur sehr wenig Schwefelquecksilber eingemengt.

Zinkblende. In sehr schön krystallisirter, dunkelbrauner bis schwarzer Zinkblende von der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, fand J. L. Smith (2):

33,82 S; 64,39 Zn; 0,98 Cd; 0,32 Cu; 0,78 Pb (Summe 100,29).

Manganblende. Ueber das Vorkommen von Manganblende (MnS) als Hohofenproduct hat Hausmann (3) Mittheilungen gemacht. Die Manganblende zeigt sich hier in kleinen Krystallen O, manchmal mit ∞ O ∞, ist in frischem Zustand eisenschwarz und unvollkommen metallglänzend, giebt schmutzig-dunkelgrauen Strich, wird vom Magnet angezogen.

Schwefelkies. Ph. Schwarzenberg (4) fand bei der Untersuchung

(1) Aus d. Berg- und Hüttenm. Zeitung 1854, 322 in Jahrb. Miner. 1856, 196. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 250; J. pr. Chem. LXVI, 436. — (3) Nachrichten v. d. Univ. u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Nov. 1855; Instit. 1856, 102. — (4) In der S. 341 angef. Schrift, 22.

von Schwefelkiesen, die in den Hornblendegesteinen der Walliser Hochalpen vorkommen, in mehreren etwa ¼ pC. Kobalt, und kein Nickel, in den in den Dioriten Deutschlands vorkommenden Schwefelkiesen aber häufig Nickel. Schwefelkies

A. Vogel d. j. (1) fand in Wasserkies aus dem Oxford-Thon bei Hannover 52,7 pC. Schwefel und 46,9 Eisen. Wasserkies.

An den haar- und nadelförmigen Krystallen des Nickelkieses von Joachimsthal beobachtete Kenngott (2) die beiden hexagonalen Prismen ∞P und $\infty P 2$, das eine (nach der Verschiedenheit des Glanzes der Flächen) hemiëdrisch als zwei trigonale Prismen auftretend. Endflächen waren nicht zu bemerken. Einige Haarkieskrystalle trugen an den Enden äufserst kleine grüne Rhomboëder von 105° 15′ Endkantenwinkel, von welchen es unentschieden blieb ob sie durch Nickelcarbonat gefärbter Kalkspath seien, andere kleine Quarzkrystalle. — Die beiden hexagonalen Prismen beobachtete er später (3) auch an Nickelkies von Saarbrücken. Nickelkies. (Haarkies.)

Kupferkies kommt nach J. L. Smith (4) auf der Wheatley-Grube, Chester County in Pennsylvanien, schön krystallisirt in Pyramiden und Tetraëdern vor; er ergab : Kupferkies.

36,10 S; 32,85 Cu; 29,93 Fe; 0,35 Pb (Summe 99,23).

Genth (5) beschreibt ein dem Kupferkies ähnliches aber etwas bleicheres derbes, anscheinend homogenes Mineral von Barnhardt's Farm, Cabarrus-County in Nordcarolina, als ein vielleicht neues Mineral. Zwei Analysen, I von W. J. Taylor und II von C. Froebel ausgeführt, ergaben :

	Cu	Fe	S	Summe
I)	40,2	28,4	32,9	101,5
II)	40,5	28,3	31,1	99,9

(1) Jahrb. Miner. 1855, 676. — (2) Aus dessen miner. Notizen XIV in Jahrb. Miner. 1856, 438. — (3) Wien. Acad. Ber. XVI, 155. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 249; J. pr. Chem. LXVI, 485. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 18; J. pr. Chem. LXIV, 469; Pharm. Centr. 1855, 389.

Genth macht nur noch darauf aufmerksam, dafs sich diese Zusammensetzung durch die Formel ($2 Cu_2S + Fe_2S_3$) + ($CuS + 2 FeS$) ausdrücken lasse.

Barnhardtit. Als Barnhardtit bezeichnet Genth (1) ein mit anderen Kupfererzen auf Barnhardt's Land (I) und bei Pioneer-Mills (II) in Cabarrus-County, auch an einigen anderen Orten in Nordcarolina vorkommendes Mineral, welches derbe Massen ohne Spaltungsrichtungen bildet, die Härte 3,5 und das spec. Gew. 4,521 besitzt, metallglänzend, bisweilen matt ist, bronzegelbe Farbe und grauschwarzen Strich hat, undurchsichtig ist, muschligen unebenen Bruch zeigt, spröde ist, und namentlich bei Einwirkung von Feuchtigkeit bald tombakbraun oder röthlich anläuft. Die Analysen (I von W. J. Taylor, IIa von Genth, b von P. Keyser, c von C. A. Kurlbaum ausgeführt) ergaben :

	Cu	Fe	S	Ag	Summe
I	47,61	22,23	29,40	Spur	99,24
II a	46,69	22,41	29,76	—	98,86
II b	48,40	21,08	30,50	—	99,98
II c	47,86	?	?	—	

Genth berechnet dafür die Formel $2 Cu_2S + Fe_2S_3$, welche zwischen der des Kupferkieses $Cu_2S + Fe_2S_3$ und der des Buntkupfererzes $3 Cu_2S + Fe_2S_3$ steht.

Buntkupfererz. M. Böcking (2) untersuchte Buntkupfererz von Coquimbo in Chili, grofse derbe Massen, die auf frischem Bruch eine lichte Tombakfarbe zeigen aber rasch violett und stahlblau anlaufen. Bei der Lösung des Erzes in Königswasser blieben bis zu 12 pC. schwarzen Turmalins, welcher eingewachsen war, zurück; nach Abzug dieser Beimengung ergab die Analyse 60,80 pC. Kupfer, 13,67 Eisen und 25,46 Schwefel (Summe 99,93). Wenn, Plattner's Ansicht gemäfs, das reine Buntkupfererz $3 Cu_2S + Fe_2S_3$

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 17; J. pr. Chem. LXIV, 468; Pharm. Centr. 1855, 388. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 244; J. pr. Chem. LXVII, 207; Chem. Centr. 1856, 126.

ist, so zeigt sich auch das Erz von Coquimbo, wie das derbe Erz mehrerer anderer Localitäten, als mit Kupferglanz oder Kupferkies oder beiden gemengt. Einen der Plattner'schen Formel entsprechenden Schwefelgehalt (27,99 pC.) ergab künstlich dargestelltes Buntkupfererz, erhalten durch Zusammenschmelzen von 36 Grm. reinem Kupfer und 10,5 Grm. reinem Eisen mit einem Ueberschufs von Schwefel unter einer Decke von Kochsalz bei Kupferschmelzhitze; der wohlgeflossene spröde Regulus sah im Bruche ganz wie Buntkupfererz aus, und lief an feuchter Luft eben so rasch mit eben solchen Farben an. Buntkupfererz.

Für das Kupferwismutherz von Wittichen hatte R. Schneider (1), der es mit metallischem Wismuth durchwachsen fand, die Formel $3 Cu_2S + BiS_3 + x Bi$ aufgestellt, während R. Schenck nach seiner Analyse (2) dafür die Formel $2 Cu_2S + BiS_3$ gegeben hatte. Auf Weltzien's Veranlassung hat E. Tobler (3) das von Schenck analysirte Mineral nochmals untersucht. Das in Salzsäure nur theilweise sich lösende Mineral ergab : Kupferwismutherz.

	Bi	Cu	Fe	S	Summe
im lösl. Theil . . .	49,12	30,70	1,64	16,00	97,46
im unlösl. Theil . . .	0,53	0,86	1,27	1,26	3,92
zusammen . . .	49,65	31,56	2,91	17,26	101,38

Für die gefundenen Resultate pafst am besten die Formel $10 Cu_2S$, $2 FeS + 5 BiS_2$. Tobler glaubt indefs einfacher die Zusammensetzung dieses Minerals durch $2 Cu_2S + BiS_2$ ausdrücken zu können (wo Cu_2S durch FeS theilweise vertreten wäre); zu derselben Formel war auch schon Schneider gekommen, welcher sie aber für unwahrscheinlich hielt, da BiS_2 im Mineralreich noch nicht nachgewiesen ist.

(1) Jahresber. f. 1854, 812. — (2) Jahresber. f. 1854, 813. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 207; J. pr. Chem. LXVII, 205; Chem. Centr. 1856, 21.

Fahlerz.

G. vom Rath (1) untersuchte ein quecksilberreiches Fahlerz von Kotterbach (nahe bei Poratsch) in Oberungarn (2). Die Form des untersuchten Krystalls war undeutlich tetraëdrisch, die Farbe licht stahlgrau, der Glanz metallisch, der Bruch uneben, milde, das spec. Gewicht des von Höhlungen durchzogenen Stücks (die theils mit einem schwarzen Anflug, theils mit Kupferkies überkleidet waren) 5,07, das des Pulvers 5,356. Bei dem Erhitzen im Kölbchen sublimirte alles Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber. Drei Analysen ergaben (die eingeklammerten Zahlen sind aus einer anderen Analyse herübergenommen) :

	S	Cu	Pb	Zn	Fe	Hg	Sb	Bi	As	Summe
I)	22,54	35,42	(0,21)	0,64	0,80	17,27	18,56	0,96	3,18	99,58
II)	22,11	34,83	0,21	0,75	0,99	(17,27)	19,54	0,66	3,13	99,51
III)	22,94	35,76	(0,21)	0,67	0,81	(17,27)	19,93	(0,96)	2,50	101,05

Die Summen der Mengen Schwefel, welche sich für Cu als Cu_2S, für Pb, Zn, Fe, Hg als Einfach- und für Sb, Bi und As als Dreifach-Schwefelmetalle berechnen, sind bei allen Analysen etwas kleiner, als die direct gefundenen Mengen Schwefel; was auch H. Rose bei seinen Fahlerz-Untersuchungen gefunden hatte. Der Schwefelgehalt von Cu_2S, PbS, ZnS, FeS und HgS verhält sich zu dem von SbS_3, BiS_3 und AsS_3 in den drei Analysen nahezu wie 4 : 3, der Schwefelgehalt von Cu_2S zu dem von PbS, ZnS, FeS und HgS wie 2,4 bis 2,6 zu 1.

Wittstein (3) fand in einem Fahlerz aus Cornwallis (grauschwarzen Stückchen, die ein ebenso gefärbtes Pulver gaben; von 4,730 spec. Gew.) :

S	Cu	Sb	Fe	As	Ag	Zn	Summe
25,64	39,18	23,66	6,99	4,40	Spur		99,87,

wonach er dafür die Formel $10 Cu_2S + 4 FeS + 3 SbS_3 + AsS_3$ aufstellt.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 322; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 547; J. pr. Chem. LXVI, 245 u. 479; Pharm. Centr. 1855, 760; Instit. 1856, 108. — (2) Analysen quecksilberhaltiger Fahlerze vgl. Jahresber. f. 1849, 725; f. 1852, 845. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 72.

Seiner früheren Angabe (1) über das Vorkommen von (in diesem Lande sehr seltenen) fahlerzartigen Mineralien in Nordamerika fügt Genth (2) noch hinzu, dafs Fahlerz, gewöhnlich derb (ein unvollkommener Krystall schien $\frac{O}{2} . \frac{2O2}{2} . \infty O$ zu sein), bei Luderick's Farm, Cabarrus-Country in Nord-Carolina, vorkommt und auch körniges, eisenschwarzes bis bleigraues, sprödes Fahlerz bei Eldridge's Gold-Mine, Buckingham-Country in Virginien; für letzteres gab eine vorläufige, von W. J. Taylor ausgeführte Analyse : Fahlerz.

Cu	Ag	Au	Zn	Fe	Sb	As	S	Quarz
40,64	0,42	Spur	3,39	4,24	5,10	16,99	28,46	1,24.

Brongniardit (3) krystallisirt nach Saemann (4) in Combinationen O . ∞ O. Brongniardit.

Damour (5) hatte ein regulär (∞O . 2O2) krystallisirendes Mineral aus dem Binnenthal (6) in Wallis als *Dufrénoysit* bezeichnet und dafür die Zusammensetzung 2PbS, AsS_3 gefunden. Sartorius von Waltershausen (7) fand in dem Dolomit des Binnenthals mehrere ähnliche Sulfuride zusammen vorkommend, unter welchen er einem regulär (∞O . 2O2) krystallisirten, in den einzelnen Krystallen selten die Gröfse einer Erbse erreichenden, tief-stahlgrauen bis eisenschwarzen Mineral von 4,35 bis 4,69 spec. Gew. die Benennung Dufrénoysit läfst; aber eine gemeinsam mit Uhrlaub ausgeführte Analyse dieses Dufrénoysit. Arsenomelan. Skleroklas.

(1) Jahresber. f. 1853, 785. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 18; J. pr. Chem. LXIV, 469; Pharm. Centr. 1855, 389; Jahrb. Miner. 1856, 36. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 726; f. 1854, 814. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 357. — (5) Ann. ch. phys. [3] XIV, 379; Berzelius' Jahresber. XXV, 323. — (6) Jahresber. f. 1854, 814. — (7) Pogg. Ann. XCIV, 117; J. pr. Chem. LXIV, 444. Heusser (Pogg. Ann. XCIV, 334) erinnert, dafs er schon früher (in den Mittheil. der Züricher naturforsch. Gesellsch. v. 1854) auf das Vorkommen eines rhombisch krystallisirenden grauen Schwefelmetalls neben dem regulär krystallisirenden Dufrénoysit im Dolomit des Binnenthales aufmerksam gemacht hat, und benennt das erstere als *Binnit.*

Dufrénoysit. Arsenomelan. Skleroklas.

Minerals ergab (a im Ganzen, b nach Abzug des Eisens als FeS_2 auf 100 berechnet) :

	S	As	Ag	Pb	Cu	Fe	Summe
a	27,546	30,059	1,229	2,749	37,746	0,824	100,153
b	27,039	30,552	1,249	2,794	38,366	—	100,000,

wonach Sartorius die unwahrscheinliche Formel R_2S, $AsS_3 + RS$ aufstellt. — Mit diesem Mineral kommen sehr spröde, bald zinnweifse bis hell-bleigraue, bald stahlgraue bis eisenschwarze, nadelförmige, netzartig aggregirte rhombische Krystalle vor ($\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \infty P . \bar{P}\infty . \breve{P}\infty . 0P$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ oben $= 115^{\circ}16'$, $\bar{P}\infty : \breve{P}\infty = 134^{\circ}59'$). Es wurde gefunden I für einen hellblaugrauen Krystall von spec. Gew. 5,393, II für eine Probe von 5,405 und III für eine Probe von 5,469 spec. Gew. :

	S	As	Pb	Ag	Fe	Summe
I)	25,910	28,556	44,564	0,424	0,448	99,902
II)	24,658	25,740	47,586	0,938	—	98,922
III)	23,949	26,458	49,657	0,629	—	100,693.

Sartorius glaubt sich berechtigt, diese rhombischen Mineralien als Mischungen von zwei Specien nach verschiedenen Verhältnissen betrachten und letztere als isomorph betrachteten Bestandtheile durch Rechnung construiren zu dürfen; er hält jene Mineralien für Mischungen einer als *Arsenomelan* bezeichneten Species PbS, AsS_3 und einer als *Skleroklas* bezeichneten Species 2 PbS, AsS_3 (die letztere Zusammensetzung hatte Damour seinem Dufrénoysit beigelegt). Er knüpft hieran weitere Betrachtungen über die Existenz des s. g. Gruppenisomorphismus (des Zusammenkrystallisirens gleichgeformter, ungleich constituirter, wenn nöthig hypothetischer Bestandtheile, vermittelst welcher Annahme allerdings jede Analyse sich mit einer Rechnung in Einklang bringen lassen dürfte), und einige Bemerkungen über die molekulare Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Schwefelsalze.

Nach Sartorius von Waltershausen (1) zeigt das Federerz von Andreasberg bei schwacher Vergröfserung, manchmal schon bei unbewaffnetem Auge, die rhombische Combination $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P$, und ist der Neigungswinkel P : P in den längeren Endkanten ungefähr = 165°40°. Heteromorphit. (Federerz.)

Kenngott (2) beschrieb die an Plagionit von Wolfsberg am Harz beobachteten Combinationen $-2P.0P.\infty P \infty$ und $-2P.0P$. Plagionit.

Wasserfreie Oxyde. Anatas.

Dauber (3) beobachtete an hyacinthrothen (in Begleitung von Albit und Quarz vorkommenden) Anataskrystallen von Tremadoc in Wales die neuen Formen $\frac{1}{4}P$ und $\frac{1}{7}P\infty$; die ersteren Flächen sind stark horizontal gestreift, die letzteren gaben in den Endkanten die Neigung 159° 58′. Für P : P in den Endkanten gaben Messungen an einem ausgezeichneten Krystall vom Dauphiné im Mittel 97° 51′, an Krystallen vom Gotthard 98° 4′ bis 97°37′; Dauber nimmt für diesen Winkel als wahrscheinlichsten Werth 97° 51′ an, woraus sich das Axenverhältnifs 0,56228 : 1 berechnet (4). An Krystallen von Tavistock in Devonshire beobachtete Dauber auch eine neue Pyramide $\frac{3}{5}P$ mit $P.0P.\infty P$ combinirt.

Dauber (5) fand an Hausmannit von Ilmenau im Mittel mehrerer Bestimmungen P : P in den Endkanten = 105° 51′ (also in den Seitenkanten = 116° 59′; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,8669 : 1), $\frac{1}{3}P : \frac{1}{3}P$ daselbst = 140° 31′. Hausmannit.

Kenngott (6) beobachtete an Hausmannit von Ilmenau eine Verwachsung von 3 Individuen $P . \frac{1}{3}P$ mit rechtwinkelig gestellten Hauptaxen und gemeinsamem Mittel-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 126 f. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 236. Weitere Bemerkungen über Plagionit vgl. Wien. Acad. Ber. XVI, 160. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 407. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 788. — (5) Pogg. Ann. XCIV, 406. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 234.

punkt; der Drilling gleicht auf den ersten Anblick einer regulären Combination O . mOm.

Bleiglätte. Die, zusammen mit Bleiglanz und Gediegen-Blei (vgl. S. 906), zu Zomelahuacan im Staate Veracruz vorkommende Bleiglätte ist nach Nöggerath (1) etwas blättrig, wachs- und röthlichgelb bis fast morgenroth, letzteres vorzüglich da wo sie das Gediegen-Blei bedeckt, und hier ist sie auch stark durchscheinend, dabei fettartig glänzend. Im Striche wird sie lichter gefärbt, und Kalkspath ritzt sie. — Nöggerath hat auch die früheren Angaben über das Vorkommen von natürlicher Bleiglätte und Mennige zusammengestellt.

Ilmenit. T. S. Hunt (2) untersuchte Ilmenit, welcher in dem Kirchspiel Château Richer bei Quebec in Feldspathgestein vorkommt, eisenschwarz, halb-metallischglänzend, nicht magnetisch ist, die Härte 6 und das spec. Gew. 4,65 bis 4,68 hat. Derselbe ergab :

39,86 TiO_2; 56,64 Fe_2O_3; 1,44 MgO; 4,90 Quarz u. a. Unlösl. (Summe 102,84)

und Hunt bemerkt, dafs ein grofser Theil des Eisens darin als Oxydul enthalten sei.

Magneteisen. Scheerer (3) hat Mittheilungen gemacht über die Bildung von krystallisirtem Magneteisen in dem Heerd eines Flammofens bei Freiberg. Die scharf ausgebildeten Krystalle (O . ∞O∞) schlossen manchmal rohsteinähnliche, seltener kupferkiesähnliche Schwefelmetalle (durchschnittlich 22 pC.) als rundlichen Kern ein. Scheerer erinnert an die einen Kern von Kupferkies einschliefsenden Magneteisenkrystalle von Fahlun und ähnliche Vorkommnisse bei Traversella.

Franklinit. G. J. Brush (4) hat in Abich's Berechnung seiner Analyse des Franklinits (5) einige Irrthümer gefunden, und

(1) In der S. 906 angef. Abhandl. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 358; J. pr. Chem. LXVI, 153. — (3) Nachrichten v. d. Univ. u. d. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 5. März 1855. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 360. — (5) Pogg. Ann. XXIII, 345.

giebt nach Abich's Daten die berichtigte Zusammensetzung: Franklinit.

Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	MgO, CdO	Summe
45,93	20,67	21,29	10,81	0,74	0,40	Spur	99,84.

Glocker (1) beschrieb das Vorkommen von Glasquarz in Form sehr dünner Röhren und haarförmiger Stengel von ¼ bis 1 Zoll Länge in Höhlungen und Spalten von Brauneisenstein bei Niemtschitz unweit Walchow in Mähren. Quarz.

Leydolt (2) hat Untersuchungen über die Structur und Zusammensetzung der Quarzkrystalle veröffentlicht. Er liefs verdünnte Flufssäure auf Quarzkrystalle oder auf Platten, die aus solchen geschnitten waren, einwirken. An der Stelle der Pyramiden-Endkanten entstanden hierbei neue Flächen, Trapezoëdern und trigonalen Pyramiden angehörend. Auf den Flächen bildeten sich Vertiefungen aus. Als allgemeines Resultat seiner Versuche über die Einwirkung einer langsam lösenden Flüssigkeit auf einen Krystall spricht Leydolt aus, dafs hierbei auf den natürlichen oder künstlich dargestellten Flächen regelmäfsige Vertiefungen entstehen, welche ihrer Gestalt und Lage nach ganz genau der Krystallreihe entsprechen, in welche der mit dem Lösungsmittel behandelte Körper selbst gehört; dafs diese Vertiefungen gleich und in einer parallelen Lage sind, so weit der angeätzte Krystall ein ganz einfacher ist, verschieden gelagert hingegen bei regelmäfsig oder unregelmäfsig zusammengesetzten oder verwachsenen Krystallen; dafs endlich die Gestalten, welche diesen Vertiefungen entsprechen, den kleinsten regelmäfsigen Körpern zuzukommen scheinen, aus welchen man den Krystall zusammengesetzt sich denken kann. Wir müssen hinsichtlich der Einzelresultate, welche Leydolt bei dem Anätzen senkrecht auf die Axe geschnittener Quarzplatten erhielt — namentlich bezüglich der Zusammensetzung der Kry-

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 100. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 59.

Quarz. stalle und dafs jeder Quarzkrystall aus einer Verbindung von zwei Hälften der hexagonalen Pyramide entsteht, welche sich durchdringen —, auf die von instructiven Zeichnungen begleitete Abhandlung selbst verweisen.

Kenngott (1) machte Mittheilungen über die trigonalen Trapezoëder des hexagonalen Systems, ihre Ableitung und Bezeichnung, und ihr Vorkommen am Quarz.

Eine an neuen Resultaten reiche und umfassende Monographie über die Krystallisation und innere Structur des Quarzes hat Descloizeaux (2) veröffentlicht. Er hat eine grofse Zahl von Quarzkrystallen von den verschiedensten Fundorten genau untersucht, und viele bisher noch nicht beobachtete Flächen (22 neue + Rhomboëder, 25 neue — Rhomboëder, 33 neue Trapezflächen z. B.) kennen gelehrt. Er bestätigt, dafs der Quarz als rhomboëdrisch-hemiëdrisch aufzufassen sei. Er findet, dafs das Vorkommen von Trapezflächen oben links oder rechts keineswegs stets mit Sicherheit darauf schliefsen läfst, in welchem Sinn der Krystall die Polarisationsebene des Lichtes dreht, und dafs, wenn ein solcher Zusammenhang zwischen dem Auftreten jener Flächen und den optischen Eigenschaften auch für zwei oder drei solche Flächen (die gewöhnlichst vorkommenden) sich zeigt, er doch für viele andere Flächen derselben Art nicht stattfindet; sicherer scheint das von G. Rose und Haidinger angegebene Merkmal zu sein, dafs ein Krystall rechts- oder links-drehend ist, je nachdem eine Fläche 2 P 2 rechts oder links von dem Beobachter liegt, welcher eine Fläche + R vor sich hat. Was sonst gefundene neue Flächen betrifft, verweisen wir auf die folgende Zusammenstellung; was die Zwillingsbildungen und die Verwachsungen von Quarzkrystallen, und die

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 243; Pogg. Ann. XCIV, 591. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLV, 129 bis 316. Anzeige der Resultate Compt. rend. XL, 1019; Instit. 1855, 161; Senarmont's Bericht Compt. rend. XL, 1132; Instit. 1855, 182; Sill. Am. J. [2] XX, 270.

Tabelle C. gehörig.

Positive Rhomboëder.					*Negative R…*		
D	N	C. K. : R	C. K. : ∞ R		D	N	
a^4	$\frac{1}{2}$ R*	160°38′	122°25′		b^1	— $\frac{1}{2}$ R*	
a^7	$\frac{2}{3}$ R	168 28	130 15		$e^{\frac{1}{2}}$	— R*	
p	R*	180 0	141 47	?	$e^{\frac{10}{9}}$	— $\frac{9}{8}$ R*	
e^{32}	$\frac{11}{10}$ R	177 23	144 24	?	$e^{\frac{7}{11}}$	— $\frac{6}{5}$ R*	
e^{26}	$\frac{9}{8}$ R*	176 46	145 1		$e^{\frac{2}{3}}$	— $\frac{5}{4}$ R*	
?? e^{22}	$\frac{8}{7}$ R	176 21	145 26		$e^{\frac{5}{7}}$	— $\frac{4}{3}$ R*	
?? e^{20}	$\frac{7}{6}$ R	175 48	145 59	?	$e^{\frac{3}{4}}$	— $\frac{7}{5}$ R	
e^{17}	$\frac{6}{5}$ R*	175 3	146 44		$e^{\frac{10}{13}}$	— $\frac{23}{16}$ R	
? e^{15}	$\frac{16}{13}$ R	174 24	147 23		$e^{\frac{4}{5}}$	— $\frac{3}{2}$ R*	
e^{14}	$\frac{5}{4}$ R*	173 59	147 48		$e^{\frac{7}{8}}$	— $\frac{5}{3}$ R*	
? e^{12}	$\frac{13}{10}$ R	172 59	148 48	??	$e^{\frac{14}{15}}$	— $\frac{9}{5}$ R	
e^{11}	$\frac{4}{3}$ R*	172 21	149 26	??	$e^{\frac{19}{20}}$	— $\frac{13}{7}$ R*	
? e^{10}	$\frac{11}{8}$ R	171 35	150 12		e^1	— 2 R*	
e^8	$\frac{3}{2}$ R*	169 29	152 18		$e^{\frac{20}{19}}$	— $\frac{13}{6}$ R	
$e^{\frac{13}{2}}$	$\frac{5}{3}$ R*	167 4	154 43		$e^{\frac{11}{10}}$	— $\frac{7}{3}$ R*	
? $e^{\frac{11}{2}}$	$\frac{13}{7}$ R*	164 46	157 1		$e^{\frac{8}{7}}$	— $\frac{5}{2}$ R	
e^5	2 R*	163 16	158 31		$e^{\frac{6}{5}}$	— $\frac{11}{4}$ R	
?? $e^{\frac{17}{4}}$	$\frac{7}{3}$ R*	160 12	161 35		$e^{\frac{11}{9}}$	— $\frac{20}{7}$ R	
$e^{\frac{7}{2}}$	3 R*	156 29	165 18	?	$e^{\frac{5}{4}}$	— 3 R*	
e^3	4 R*	152 55	168 52		$e^{\frac{13}{10}}$	— $\frac{13}{4}$ R	
?? $e^{\frac{29}{10}}$	$\frac{13}{3}$ R	152 5	169 42		$e^{\frac{4}{3}}$	— $\frac{7}{2}$ R	
? $e^{\frac{31}{11}}$	$\frac{14}{3}$ R*	151 23	170 24	?	$e^{\frac{7}{5}}$	— 4 R*	
$e^{\frac{11}{4}}$	5 R*	150 44	171 3		$e^{\frac{22}{15}}$	— $\frac{14}{3}$ R*	
$e^{\frac{8}{3}}$	$\frac{11}{2}$ R	149 56	171 51		$e^{\frac{3}{2}}$	— 5 R*	
$e^{\frac{13}{5}}$	6 R*	149 16	172 31	?	$e^{\frac{11}{7}}$	— 6 R*	
?? $e^{\frac{5}{2}}$	7 R*	148 12	173 35		$e^{\frac{13}{8}}$	— 7 R*	
$e^{\frac{17}{7}}$	8 R*	147 24	174 23		$e^{\frac{5}{3}}$	— 8 R*	
$e^{\frac{7}{3}}$	10 R*	146 17	175 30	??	$e^{\frac{19}{11}}$	—10 R*	
$e^{\frac{9}{4}}$	13 R	145 15	176 32		$e^{\frac{7}{4}}$	—11 R	
? $e^{\frac{13}{6}}$	20 R	144 2	177 45		$e^{\frac{11}{6}}$	—17 R	
$e^{\frac{31}{15}}$	50 R	142 40	179 7	?	$e^{\frac{31}{16}}$	—30 R	

	Winkel zu anlieg. ∞ R
	157°33′
	155 35
	155 49
	155 13
	153 40

… die Combinations- …untere und obere

e p s r :

…inkel …p	Winkel zu r
…°28′	143°40′
… 22	146 46
… 46	148 22
… 31	151 37
… 13	154 55
… 35	157 33
… 25	159 43
… 37	161 31
… 27	163 41
… 7	166 1
… 9	167 59
… 30	170 38
… 39	169 59
… 56	174 12
… 15	176 53
… 36	177 34

…24′	138°44′
… 13	132 55
… 37	130 31
… 41	125 27
… 34	117 34
… 21	116 47
… 37	115 31

…ten von p :

…19′

…58

Trapezoëder aus der Kantenzone von p …

Drei stumpfen die Polkanten, zwei die Mittelkanten … **unsymmetrisch ab.**

D	N Secundäres Zeichen	Winkel zu p	D	N Secundä… Zeiche…
$b^{\frac{1}{2}}$	—$\frac{1}{2}$ R^2	147°39′	$d^{\frac{1}{2}}$	$R^{\frac{1}{3}}$
b^2	$\frac{1}{4}$ R^2	162 2	$d^{\frac{1}{4}}$	R^3
b^5	$\frac{1}{4}$ $R^{\frac{5}{3}}$	168 52		

Untersuchung der aus solchen Quarzen geschnittenen Platten im polarisirten Licht betrifft, müssen wir ebenso, wie für die Details bezüglich der vorstehend kurz angedeuteten anderen Resultate, auf die für einen gleichmäfsiger eingehenden Bericht allzu umfangreiche und durch zahlreiche Figuren erläuterte Abhandlung verweisen. Quarz.

Descloizeaux hat in seiner Abhandlung die Levy'sche Bezeichnungsweise der Formen adoptirt. Eine Zusammenstellung der Formen, die jetzt für die durch Descloizeaux' Untersuchung so bereicherte Krystallreihe des Quarzes bekannt sind, gab Naumann (1), unter Anwendung seiner Bezeichnungsweise und zugleich mit der Erörterung, dafs gerade aus Descloizeaux' Untersuchung sich Beweise für das Gesetz der tetartoëdrischen Ausbildung des Quarzes ergeben. Eine nützliche Zusammenstellung der Formen des Quarzes (zusammen mit den für Kalkspath und Rothgültigerz beobachteten), mit den Bezeichnungen nach Whewell und Miller, Levy und Dufrénoy, Dana, Naumann und Weifs, gab auch Sella (2). Wir stellen in Tabelle *C* aus Naumann's Aufsatz die Rhomboëder, trigonalen Pyramiden und Prismen und die wichtigsten Trapezoëder, und für diese Formen die wichtigsten Combinationskantenwinkel (C. K.), unter Descloizeaux' (D) und Naumann's (N) Bezeichnung zusammen. Die nach Descloizeaux noch zweifelhaften Formen sind mit zwei, die nur wahrscheinlichen mit Einem Fragezeichen aufgenommen; diejenigen, deren Gegenkörper vorkommen, sind mit einem Sternchen bezeichnet. Zu den in der Tabelle verzeichneten Formen kommen nun noch das Prisma ∞ R als gemeinste Form des Quarzes, ∞ P 2 als trigonales Prisma manchmal (selten in beiden Gegenkörpern zugleich) auftretend, und 0 P als äufserst seltene Erscheinung. Noch führt Descloizeaux 34 andere Trapezoëder an, deren Flächen die Combinationskanten zweier Rhomboëder, oder eines Rhom-

(1) Jahrb. Miner. 1856, 146. — (2) Cimento III, 287.

Quarz. boëders und einer Trapezfläche u. s. w. abstumpfen; es kommen diese, in der Tabelle nicht aufgeführten Trapezoëder meist nur sehr selten vor, und die für sie gemessenen Winkel und ihre meist sehr complicirten krystallographischen Zeichen sind oft sehr unsicher. — Im Ganzen kennt man jetzt für den Quarz 31 positive Rhomboëder, 31 negative Rhomboëder, 3 trigonale Pyramiden, 23 Trapez-Flächen aus der Zone zsr, 25 Trapezflächen aus der Zone psr, 5 Trapezoëder aus der Kantenzone von R, 11 ditrigonale Prismen, 1 hexagonales Prisma, 1 trigonales Prisma, 1 Pinakoïd und 34 andere Trapezoëder; überhaupt 166 verschiedene Formen.

Wasserhaltige Oxyde. Brauneisenstein. J. L. Smith (1) fand den in dichten leberbraunen Massen in der Wheatley-Grube (bei Phönixville, Chester-County, Pennsylvanien) vorkommenden Brauneisenstein zusammengesetzt:

Fe_2O_3	CuO	PbO	HO	SiO_3	Summe
80,32	0,94	1,51	14,02	3,42	100,21.

H. Struve (2) fand in einer festen Brauneisensteinmasse, die oben mit Vivianit (vgl. bei diesem) bekleidet war, von Kertsch:

Fe_2O_3	MgO	CaO	SiO_3	PO_5	SO_3	HO	Summe
57,17	1,68	5,16	6,62	1,90	1,06	25,53	99,12

C. v. Hauer (3) fand in zwei Proben Eisenstein von Paternion in Kärnthen:

1,8 SiO_3; 81,8 Fe_2O_3; 15,6 HO (Summe 99,2)
6,3 „ 78,0 „ 14,0 „ („ 98,3)

(Bohnerz.) Wie Weltzien (4) mittheilt, fand C. Stamm in dem Bohnerze vom Thurmberge bei Durlach im Mittel mehrerer Analysen:

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 251; J. pr. Chem. LXVI, 436. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 172; J. pr. Chem. LXVII, 307; Chem. Centr. 1856, 14. — (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 3. Heft, 651. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 206; J. pr. Chem. LXVII, 205; Chem. Centr. 1856, 21.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CoO, NiO, ZnO	CaO	MgO	HO	Summe
48,1	11,0	19,4	8,2	1,6	2,4	0,2	9,1	100.

(Bohnerz.)

Nach späterer Mittheilung (1) enthält dieses Bohnerz auch kleine Mengen Phosphorsäure und Arsen.

Schill (2) untersuchte mehrere andere badische Bohnerze : I Linsenerz von Esslingen bei Bachzimmern; II solches von Gutmadingen bei Geisingen; III Bohnerze von Liptingen und IV deren Bindemittel :

	I	II	III	IV
Eisenoxyd	66,833	68,323	57,82	44,03
Chromoxyd	—	—	Spur	Spur
Thonerde	7,743	8,190	1,68	0,58
Manganoxyduloxyd	0,423	0,091	—	—
Zinkoxyd	—	—	0,47	0,17
Kalk	0,410	2,725	0,13	0,13
Magnesia	0,866	0,538	—	—
Kieselsäure	12,966	10,440	30,64	38,10
Schwefelsäure	0,028	0,205 }	Spur	0,09
Vanadinsäure	—	— }		
Phosphorsäure	0,020	0,093	0,32	0,41
Wasser	11,766	13,743	12,70	12,90
Kohlensäure	—	1,943	—	—
Summe	100,058	101,286	103,26	96,42

K. C. v. Leonhard (3) hat über die Krystallisirung von Schlacken im Allgemeinen Mittheilungen gemacht, und die Umstände, unter welchen dieselbe eintritt, ausführlicher erörtert. Silicate im Allgemeinen. Künstliche Silicate (Schlacken).

Scheerer (4) hat Mittheilungen gemacht über die Krystallform und die Zusammensetzung einiger Hohofenschlacken, welche auf dem Eisenwerk zu Rufskberg im Banater Grenzbezirk gefallen waren; sie waren sämmtlich lichtgrün, glasglänzend, an den Kanten durchscheinend, Härte zwischen 5 und 6. Ein Schlackenstück (I, analysirt

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 287. — (2) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., S. 30 in Jahrb. Miner. 1855, 445. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 129. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 79.

Künstliche Silicate (Schlacken).

von Pfitz und R. Richter) zeigte in einem Blasenraum hornblendeartige Krystalle, in einem danebenliegenden Blasenraum augitartige Krystalle; die augitartigen Krystalle schienen aus einem Aggregat unter sich und nach ihren Längenaxen mit der Hauptaxe des Gesammtkrystalls parallelgestellter faseriger, vielleicht hornblendeartiger, Individuen zu bestehen. Eine andere Schlacke (II, analysirt von Pfitz) zeigte augitartige Krystalle, eine dritte (III, analysirt von R. Richter) gleichfalls augitartige Formen; eine Zusammensetzung aus andersartig gestalteten Theilen liefs sich an diesen Schlackenkrystallen nicht wahrnehmen. Eine vierte Schlacke (IV, von R. Richter analysirt) zeigte undeutliche augit- oder hornblendeartige Krystalle, welche unter dem Mikroscop als ein Aggregat krystallinischer Parthieen erschienen, deren optische Axen in verschiedenen Richtungen lagen. Die Analysen ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	KO	S	PO_5	CaS	Summe
I	57,09	8,94	23,08	8,34	4,83	1,14	—	—	—	—	98,42
I	57,61	4,13	22,71	9,38	4,51	1,12	0,39	Spur	Spur	—	99,85
II)	50,95	7,03	26,80	10,52	4,11	2,05	—	—	—	—	101,46
III)	51,72	5,10	25,68	12,10	2,43	0,52	0,25	—	—	1,61	99,41
IV)	45,55	7,12	34,20	6,31	2,35	2,17	—	—	—	0,86	98,56

Scheerer, 3 Al_2O_3 mit 2 SiO_3 polymer-isomorph setzend, berechnet für die Schlacken I bis III die der Hornblende zukommende Formel m(RO, [SiO_3]) + n (3RO, 2[SiO_3]) (wo bei I m = 6 oder 9, bei II und III m = 1, bei I, II und III n = 1), für die Schlacke IV die dem Augit zukommende Formel 3 RO, 2[SiO_3]. Er folgert, die Hornblendesubstanz RO, [SiO_3] + 3 RO, 2 [SiO_3] der Schlacken II und III bilde Krystalle von äufserer und innerer Augitform; die Hornblendesubstanz 6 (RO, [SiO_3]) + (3 RO, 2[SiO_3]) oder 9 (RO, [SiO_3]) + (3RO, 2[SiO_3]) trete in der Schlacke I einmal in Krystallen von äufserer und innerer Hornblendeform auf, ein anderesmal anscheinend als homoaxe Paramorphose (1) mit äufserer Augit- und innerer Hornblendeform;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 872 f.

die Augitsubstanz $3RO, 2[SiO_3]$ zeige sich in der Schlacke IV in Krystallen, deren Masse die Structur einer heteroaxen Paramorphose besitze. Er geht noch weiter darauf ein, aus älteren Untersuchungen, für welche er die analytischen Resultate nach der Annahme des polymeren Isomorphismus zwischen $3Al_2O_3$ und $2SiO_3$ berechnet, Beispiele von Schlacken zusammenzustellen, welche die Hornblendezusammensetzung mit der Augitform verbinden. Künstliche Silicate (Schlacken).

E. Althans (1) hat Analysen von Schlacken vom Holzkohlenhohofen zu Concordiahütte bei Coblenz ausgegeführt. Diese in grofsen Kuchen erkaltende Schlacke ist, abgesehen von der glasigen röthlichbraunen Oberfläche, ein porphyrartiges Gemenge von drei krystallisirten oder krystallinischen Substanzen : einer graublauen feinkörnigen Grundmasse, hexagonalen Krystallen (P . 0 P; ∞ P . 0 P; spaltbar parallel 0 P und unter 30° gegen die Axe geneigten Flächen einer Pyramide m P), und einer krystallinisch-blättrigen Substanz von radial auseinander laufender Structur. Bezüglich der hexagonal krystallisirten Schlacke erinnert Althans an Schnabel's (2) Untersuchung einer solchen von der Sayner Hütte; er selbst fand für die grünlichgraue, auseinanderlaufend-strahlige Schlacke die unter I und für die blaue steinige Schlacke die unter II angegebenen Resultate :

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I)	3,05	47,55	8,65	0,14	3,35	36,05	1,06	1,02	0,38	98,50
II)	2,8	48,1	10,4	Spur	3,9	31,5	1,0	2,8	1,8	99,6.

Althans, unter der Voraussetzung dafs die Thonerde Kieselsäure vertrete, stellt für die Schlacke I die Formel $3RO, 2SiO_3$, für die Schlacke II die Formel $3RO, 2SiO_3 + 6(RO, SiO_3)$ oder $9RO, 8SiO_3$ auf (3).

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 348; J. pr. Chem. LXVI, 159; Pharm. Centr. 1855, 501. — (2) Jahresber. f. 1851, 766. — (3) Vgl. Bödecker's Bemerkungen in Ann. Ch. Pharm. XCIV, 353.

Künstliche Silicate (Schlacken).

Eine Schlacke aus dem Eisenhohofen zu Easton in Pennsylvanien ergab nach C. T. Jackson (1) :

SiO_3	CaO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	Al_2O_3	Summe
33,70	31,80	18,00	14,90	3,50	101,90.

Nach Jackson ist das Eisen und Mangan wahrscheinlich als Oxydul in der Schlacke enthalten, für welche sich dann die Formel 3 RO, SiO_3 berechnet. Die Krystalle sind nelkenbraun wie Axinit, und wurden als rhomboëdrische beschrieben. — Dana (2) bemerkt, daſs die Formel die des Chrysoliths sei, und für eben solche Krystalle von Easton fand er auch rhombische, auf die des Chrysoliths beziehbare Form (ein rhombisches Prisma von 98°48′, mit Abstumpfung der stumpferen Kanten und einem makrodiagonalen Doma von 132°40′).

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Disthen.

Oswald (3) fand in Gneuſs-Geschieben bei Zucklau unfern Oels in Schlesien ein glasig glänzendes, unrein-graulich es oder grünlich-weiſses Mineral von stänglicher Structur, Härte zwischen 5 und 7 und spec. Gew 3,057. Die Zusammensetzung war die unter I angegebene; eine möglichst von Glimmer und Feldspath freie Probe gab aber das unter II angegebene Resultat, wonach Oswald das Mineral als zum Disthen gehörig betrachtet.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	KO	NaO	CaO	MgO	Verlust
I)	41,0	51,1	1,6	0,9	2,0	1,2	0,9	1,3
II)	40,3	56,3	1,2				2,0	

Andalusit.

Kenngott (4) bestimmte an einem Andalusitkrystall von Lisenz in Tyrol die Combination $\infty P . \infty \bar{P} 2 . \infty \breve{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0 P . \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . P . 2 \breve{P} 2$, und berechnete, gestützt auf die Winkelangaben Haidinger's, die Neigungen $\infty P : \infty P = 90°50'$, $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 = 127°32'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 53°48'$ (sämmtlich im brachydiagonalen

(1) Aus Proc. Am. Ass. IV, 384 in Sill. Am. J. [2] XIX, 358. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 358. — (3) Aus d. 31. Jahresber. d. Schlesischen Gesellsch., 1853, 50 in Jahrb. Miner. 1856, 194. — (4) Wien. Acad. Ber. XIV, 269.

Hauptschnitt), $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 109^\circ 4'$ und $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 109^\circ 51'$ (beide an der Hauptaxe). Andalusit.

C. v. Hauer (1) fand in dem rosenrothen Andalusit von Landeck in Schlesien :

37,59 SiO_3 ; 61,28 Al_2O_3 ; 0,50 Fe_2O_3 ; Spur von CaO (Summe 99,37),

was zu der Formel 3 Al_2O_3, 2 SiO_3 führt (2).

Th. H. Rowney (3) untersuchte ein aus dem persischen Golfe als Farbmaterial kommendes Mineral. Das harte grobe Pulver ist dunkelroth, mit einem Stich ins Purpurne; spec. Gew. 3,843. Es wurden analysirt A das ganze Mineral nach dem Trocknen bei 100°, und B der in Salzsäure lösliche Theil desselben : Indisch-Roth.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CO_2	HO	Summe
A	30,17	56,59	3,79	2,65	1,43	2,28	1,78	1,62	100,26
B	(—	3,91	2,22	2,65	0,87	2,28	1,73	—)=	13,66 pC.

Die Hauptbestandtheile (das in Salzsäure Unlösliche) entsprechen nahezu der Formel Fe_2O_3, SiO_3.

Das von Breithaupt (4) als Ostranit bezeichnete norwegische Mineral ist nach Untersuchungen Kenngott's (5) an Exemplaren von Brevig etwas unregelmäfsig krystallisirter Zirkon, und die von Breithaupt als rhombisch beschriebene Krystallform läfst sich auf die des Zirkons, bei abgeänderter Stellung der Zirkonkrystalle (so dafs 4 Flächen von P als rhombisches Prisma ∞P erscheinen), beziehen. Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Zirkon (Ostranit).

Haidinger (6) hat den Augit und die Hornblende nach den Hauptzügen ihrer krystallographischen und namentlich nach ihren optischen Eigenschaften verglichen und bezüglich der letzteren die Resultate vieler eigener neuerer Beobachtungen mitgetheilt; wir müssen auf die Abhand- Augit.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 158. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 737; f. 1853, 794. — (3) Edinb. new Phil. Journ., new series, II, 306; Pharm. Centr. 1855, 878. — (4) Pogg. Ann. V, 377. — (5) Wien. Acad. Ber. XIV, 262. — (6) Wien. Acad. Ber. XVII, 456.

Augit. lung selbst, welche einen gedrängteren Auszug nicht zuläfst, verweisen.

Ueber das Auftreten augitartiger Krystallform bei Hornblendemischung vgl. S. 922 f.

Schill (1) fand in langen tafelförmigen und oft kreuzweise verbundenen Augiten vom Lützelberg im Kaiserstuhl-Gebirge :

SiO_3	CaO	MgO	FeO	MnO	PO_5	Summe
49,20	9,50	24,97	4,30	5,91	6,42	100,30.

C. v. Hauer (2) fand in (lufttrockenem) Augit von Watawa bei Ronsperg in Böhmen :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
52,04	1,15	11,35	18,87	14,82	0,51	98,74

In schlecht krystallisirtem, mit Glimmerblättchen durchsetztem (vgl. bei Glimmer) Augit aus einem Lavablock aus der Eifel fand Kjerulf (3) :

SiO_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
50,214	7,592	6,938	19,850	13,656	0,330	98,580.

Diopsid. Weifser durchscheinender Diopsid vom Saassgrat zwischen dem Rimfischhorn und Strahlhorn enthält, wie Studer (4) mittheilt, nach Brunner's d. ä. Analyse :

SiO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3 (o. FeO?)	MnO	Summe
56,127	25,784	16,919	2,025	Spur	100,855.

Hypersthen. T. S. Hunt (5) untersuchte Hypersthen, welcher in dem Bezirk Château Richer in der Nähe von Quebec in einem Feldspathgestein vorkommt. Er bildet blätterige Massen mit gekrümmten Oberflächen, zeigt aufser nach der Basis die Spaltbarkeit nach den Seiten eines schiefen Prisma's von 87° und parallel der längeren Diagonale desselben,

(1) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., 19 in Jahrb. Miner. 1855, 573. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 154. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 188. — (4) Jahrb. Miner. 1855, 186. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 358; J. pr. Chem. LXVI, 150.

hat Härte 6, das spec. Gew. 3,409 bis 3,417, Glasglanz und schwärzlichbraune Farbe. Zwei Analysen ergaben : Hypersthen.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Mn	Glühverlust	Summe
51,85	3,90	20,20	1,60	21,91	Spur	0,20	99,66
51,35	3,70	20,56	1,68	22,59	—	0,10	99,98.

G. vom Rath (1) analysirte I schwarzen Hypersthen aus einem grobkörnigen Hypersthenit von den westlichen Klippen an der Volpersdorfer Strafse in der Gegend von Neurode in Schlesien (spec. Gew. 3,336), II hellgrünlichen (spec. Gew. 3,249) und III etwas dunkler grünen (spec. Gew. 3,244) Diallag aus dem Gabbro derselben Gegend; Diallag. ferner IV das Innere eines äufserlich verwitterten Diallags aus demselben Gabbro (spec. Gew. 3,245).

	SiO_3	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
I)	51,78	1,12	—	10,97	20,04	15,58	0,22	99,71
II)	50,34	—	—	8,47	21,85	16,86	1,23	98,76
III)	50,00	0,42	—	8,54	21,11	15,87	1,69	97,63
IV)	53,60	1,99	0,28	8,95	21,06	13,08	0,86	99,82.

R. Hermann (2) untersuchte Diallag aus dem Granit-Bruche zu Achmatowsk. Derselbe zeigt die Combination $\infty P . \infty P 3 . \infty P \infty . 0 P$, ist nach $\infty P \infty$ sehr vollkommen spaltbar, auf dieser Spaltungsfläche stark glänzend, von zum Metallglanz geneigtem Glasglanz, licht nelkenbraun, von Härte 4,5 und spec. Gew. 3,21. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
51,47	1,15	1,80	27,81	15,63	2,39	100,25.

M. F. Heddle (3) fand in weifsem faserigem Wollastonit (Tafelspath) von den Morne-Mountains in Irland : Wollastonit.

SiO_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	CO_2	Summe
51,36	0,98	42,50	0,48	1,48	?	
50,43	0,84	43,92	0,40	1,36	2,37	99,32

Dem Mineral war wohl etwas kohlens. Kalk beigemengt.

(1) Pogg. Ann. XCV, 541; J. pr. Chem. LXVI, 448. — (2) Bull. Soc. Natural. Moscou 1854, Nr. 1, 273; Jahrb. Miner. 1855, 575. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 452; J. pr. Chem. LXVI, 474.

Enstatit.

Enstatit nennt Kenngott (1) ein bisher für Skapolith gehaltenes Mineral, welches sich in dem Pseudophit (vgl. bei diesem) vom Berge Zdjar bei Aloysthal in Mähren findet. Es bildet fest eingewachsene lineare, häufig quer durchbrochene und in den Bruchstücken verschobene Krystalle, die (sie zeigen keine ausgebildeten Endflächen) dem monoklinometrischen Systeme zugerechnet ($\infty P \infty$) und $\infty P \infty$ zeigen, und nach diesen Flächen sowie nach denen eines Prisma's von nahezu 87° deutlich spaltbar sind; es ist graulich-weifs, zum Theil etwas gelblich oder grünlich, auf den Krystallflächen matt, auf den Spaltungsflächen ziemlich stark glasartig-perlmutterglänzend, halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, giebt weifsen Strich, ist spröde, von Härte 5,5 und spec. Gew. 3,10 bis 3,13. Vor dem Löthrohr ist es fast unschmelzbar, wird weifs und an den Kanten emailartig; es giebt mit Kobaltsolution keine blaue Färbung; es ist in Salzsäure nicht löslich. Die von C. v. Hauer ausgeführten Analysen ergaben :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
56,91	2,50	2,76	35,44	1,92 *)	99,53
57,28	5,00		36,25		

*) wovon 0,41 bei 100°, der Rest beim Glühen entwichen.

Hiernach gehört das Mineral, mit der Formel 3 MgO, 2 SiO_3, zu den Augiten.

Rhodonit. (Pajsbergit.) (Fowlerit.)

Dauber (2) beschreibt den Pajsbergit (3) als in durchsichtigen glänzenden Krystallen zusammen mit Granat und Chlorit vorkommend. Die Krystallform bestimmte er als triklinometrisch. Bei der von ihm gewählten Stellung der Krystalle zeigen diese, nach seiner Deutung der Flächen, $\infty \breve{P} \infty$ (nach vorn gestellt). $\infty \bar{P} \infty . 0 P . \infty_{,}{}'P . {}_{,}\breve{P}_{,}\infty . {}_{,}\bar{P}\infty . {}'\bar{P}_{,}\infty$; es sind die Neigungen $\infty \breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 111^{\circ}8{,}5'$, $\infty \breve{P} \infty : 0 P = 93^{\circ}28{,}5'$, $\infty \bar{P} \infty : 0 P = 87^{\circ}38'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty_{,}{}'P = 106^{\circ}8{,}5'$, $\infty \breve{P} \infty : {}_{,}\breve{P}_{,}\infty = 117^{\circ}45{,}5'$, $\bar{P}'\infty : \infty \bar{P} \infty = 131^{\circ}27'$, ${}'\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty$

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 162. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 398. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 768.

Rhodonit. (Pajsbergit.) (Fowlerit.)

$= 134^\circ 0{,}5'$, $'\bar{P}\infty : \infty_{,}'P = 126^\circ 11'$, das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1,8291 : 1,1579 : 1. Die Theilbarkeit ist gleich ausgezeichnet nach $\infty \bar{P} \infty$ und $0P$, sehr unvollkommen nach $_{,}\bar{P}'\infty$ und $'\bar{P}_{,}\infty$. Bei der Untersuchung anderer Kieselmanganerze, von Långbanshytta in Schweden, von Przibram in Böhmen und von Franklin in New-Jersey (des s. g. Fowlerits), fand Dauber diese zum Pajsbergit gehörig. Dauber selbst hat die annähernde Uebereinstimmung in den Spaltungsrichtungen des Pajsbergits mit den bei dem Augit stattfindenden hervorgehoben, aber bei der von ihm gewählten Stellung der Krystalle (nach welcher er den Pajsbergit als mit dem Babingtonit isomorph betrachtet) treten weitere Aehnlichkeiten in den Gestalten des Pajsbergits und des Augits nicht hervor. Diese sind von Dana (1) dargethan worden, welcher auf die bemerkenswerthen Annäherungen in den Neigungswinkeln aufmerksam machte, die sich für Augit und Pajsbergit ergeben, wenn man an letzterem die von Dauber (D) als $\infty \bar{P} \infty$ und $0P$ betrachteten Flächen mit ∞P des Augits, die von D. als $\infty'_{,}\bar{P}$ und $_{,}\breve{P}_{,}\infty$ betrachteten Flächen mit $+ 2P$ des Augits, die von D. als $_{,}\bar{P}'\infty$ und $'\bar{P}_{,}\infty$ betrachteten Flächen mit $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ des Augits, die von D. als $\infty \breve{P} \infty$ betrachtete Fläche endlich mit $0P$ des Augits vergleicht.

Babingtonit.

Dauber (2) hat die Form des Babingtonits durch Messungen an einer grofsen Anzahl von Krystallen genauer bestimmt. Die triklinometrischen Krystalle zeigen, nach der von Dauber gewählten Stellung und Deutung, $\infty \breve{P} \infty$ (vorn). $\infty \bar{P} \infty . \infty_{,}'\breve{P} 2 . \infty P'_{,} . 0P . '\breve{P}' \infty . '\bar{P}_{,}\infty$ und $_{,}\bar{P}'\infty$; er bestimmte die Neigungen $\infty \breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 112^\circ 12'$, $\infty \breve{P} \infty : 0P = 92^\circ 32'$, $\infty \bar{P} \infty : 0P = 87^\circ 24'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty P'_{,} = 136^\circ 42'$, $\infty P'_{,} : \infty \bar{P} \infty = 155^\circ 31'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty_{,}'\breve{P} 2 = 132^\circ 30'$, $\infty'_{,}\breve{P} 2 : \infty \bar{P} \infty = 115^\circ 25'$, $'\breve{P}'\infty : \infty \breve{P} \infty = 122^\circ 31'$, das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1,8257 : 1,1167 : 1. Spaltbar sind die Krystalle deutlich nach $0P$, weniger deut-

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 208. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 402.

Babingtonit. lich nach $\infty \bar{P} \infty$. Dauber bringt die Form des Babingtonits mit der des Pajsbergits (vergl. S. 928 f.) in Beziehung; Dana (1) hat in ähnlicher Weise, wie bei dem Pajsbergit (S. 929) angegeben, die Form des Babingtonits mit der des Augits verglichen.

Hornblende. G. vom Rath (2) untersuchte die Hornblende aus dem Grünstein des Neuroder Bezirks in Schlesien. Dieselbe ist nach G. Rose's Urtheil aus Augit entstanden, also Uralit. Krystallform war an der die Räume zwischen den Labradortafeln erfüllenden Hornblende nicht wahrzunehmen. Die untersuchte Varietät war noch frisch und spaltbar, von 3,273 spec. Gew. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO, NaO	Glühverlust	Summe
48,70	0,82	25,21	11,25	12,01	Spuren	1,01	99,00.

Ueber die Hornblende des norwegischen Zirkon-Syenits hat Scheerer (3) mitgetheilt, dafs sie nach den Bestimmungen von Kovanko und Puzyrewsky besteht aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
37,34	12,66	10,24	9,02	0,75	11,43	10,35	4,18	2,11	1,85	99,93

und er betrachtet dieses Resultat als einen Beweis dafür, dafs $3 R_2O_3$ mit $2 SiO_3$ und $3 HO$ mit RO polymer-isomorph seien, da unter dieser Voraussetzung die gefundene Zusammensetzung der Formel $(RO)_3 [SiO_3] + 3 (RO)_2 2 [SiO_3]$ entspricht.

Chrysolith. Damour (4) untersuchte einen titanhaltigen Chrysolith von Pfunders in Tyrol, welcher in kugeligen Massen in serpentinähnlichem Talk vorkommt, bräunlichroth und in dünnen Stücken durchsichtig ist, orangegelbes Pulver giebt, Glas ritzt und von Quarz geritzt wird; die undeutlichen Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören. Es wurden darin gefunden :

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 196. — (2) Pogg. Ann. XCV, 557; J. pr. Chem. LXVI, 450. — (3) J. pr. Chem. LXV, 341; Pharm. Centr. 1855, 614. — (4) Compt. rend. XLI, 1151; Instit. 1856, 4.

Chrysolith.

SiO_2	TiO_2	MgO	Fe_2O_3	MnO	HO	Summe
36,30	5,30	49,65	6,00	0,60	1,95	99,80.

Ueber Chrysolith als Hohofenproduct vergl. S. 924.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Epidot.

Scheerer (1) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung der Epidote. Er theilt zunächst die Resultate von Untersuchungen mit, welche Stockar-Escher bei der Analyse von ausgewählten Epidotkrystallen erhalten hat. Diese waren frei von Eisenoxydul (2) und von Kohlensäure (3), gaben aber bei längerem Glühen in einer geeigneten Vorrichtung eine farblose, schwach sauer reagirende Flüssigkeit aus, die im Wesentlichen als Wasser erkannt wurde, und Stockar-Escher glaubt den ganzen Glühverlust als Wasser betrachten zu können. Die von ihm untersuchten Epidote waren :

I von Guttannen (4) (bräunlichgrün bis olivengrün, durchscheinend bis halbdurchsichtig, stets in aneinandergereihten Krystallen, zusammen mit Bergkrystall, Adular und Byssolith vorkommend; spec. Gew. 3,373); II vom Sustenhorn (schmutzig grünlichbraun, durchscheinend, in kleinen büschelförmigen Zusammenhäufungen auf Bergkrystall mit Chlorit und selten mit Albit vorkommend; spec. Gew. 3,326); III von Lole im Magis im Vorderrheinthal (grünlichbraun, halbdurchsichtig, lebhaft glasglänzend; in kleinen Krystallen mit Byssolith, Kalkspath, Bergkrystall und Sphen vorkommend; spec. Gew. 3,359); IV vom Gotthard (Escherit, vielleicht vom Maggiathal im Tessin; bräunlichgelb ins Grüne spielend; mit Helminth, Bergkrystall, Adular und Prehnit auf Feldspathgestein in büschelartigen Zusammenhäufungen vorkommend; spec. Gew. 3,384); V von Kaverdiras im Vorderrheinthal (bräunlichgrün, durchscheinend, lebhaft glasglänzend; gewöhnlich zu mehreren Individuen verwachsen vorkommend; spec. Gew. 3,369); VI vom Gotthard (vielleicht auch aus dem Formazzathal; bräunlichgrüne lose Krystalle; spec. Gew. 3,378); VII von Bourg d'Oisans (5).

Die Analysen (von jeder Varietät wurden meistens zwei ausgeführt) ergaben :

(1) Pogg. Ann. XCV, 501; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 344. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 775 f. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 776.

	I		II		III	IV		V		VI		VII	
Kieselsäure .	38,13	37,96	38,43	38,42	38,39	37,98	38,18	37,70	37,62	38,21	38,35	37,33	37,36
Thonerde .	26,42	26,35	26,18	26,62	28,48	27,63	27,85	27,49	27,22	27,45	27,60	22,27	21,78
Eisenoxyd .	9,74	9,71	8,77	8,72	7,56	8,23	8,30	9,12	8,67	8,76	8,56	15,72	15,62
Kalk . .	23,30	23,77	24,13	23,66	22,64	23,58	23,48	23,87	23,94	22,80	22,94	22,50	22,59
Wasser . .	2,02	2,02	2,46	2,46	2,30	2,04	2,04	2,33	2,33	2,41	2,41	2,35	2,35
Summe .	99,61	99,81	99,97	99,88	99,37	99,46	99,85	100,51	99,78	99,63	99,86	100,17	99,70

Epidot. Der Sauerstoffgehalt von SiO_3, R_2O_3, RO und HO ist im Mittel aller Analysen = 19,7 : 15,3 : 6,7 : 2,0. Stockar-Escher zeigt weiter, dafs, wenn man 3 Atome R_2O_3 (Thonerde und Eisenoxyd) polymer-isomorph mit 2 Atomen SiO_3 und 3 Atome HO polymer-isomorph mit 1 Atom RO setzt, sich das Sauerstoffverhältnifs [SiO_3] zu (RO) aus allen Analysen sehr nahe wie 4 zu 1 ergiebt.

Scheerer selbst führte gemeinschaftlich mit R. Richter die Untersuchung mehrerer Epidote aus, wobei er besondere Berücksichtigung dem früher behaupteten Kohlensäuregehalt, der genauen Bestimmung des Wassergehalts (die saure Reaction des durch starke Hitze austreibbaren Wassers fand er auf einem kleinen Salzsäuregehalt beruhend) und des Magnesiagehalts schenkte. Auch er fand den Epidot kohlensäurefrei. Die untersuchten Epidote waren:

I von Bourg d'Oisans; II von Arendal (grofse, durchscheinende, theils in Quarz, theils in Kalkstein eingewachsene Krystalle; der Glühverlust war bei beiden Arten des Vorkommens derselbe); III von Traversella (grofse Krystalle; zusammen mit Traversellit, Pyroxen, Granat und stellenweise auch mit Chlorit, Kalkspath und Quarz vorkommend); IV von Guttannen:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	HO	HCl	Summe
I)	37,56	20,78	16,49	—	22,70	0,29	2,09	Spur	99,91
II)	37,59	20,78	16,57	—	22,64	0,41	2,11	0,02	100,07
III)	37,65	20,64	16,50	0,49	22,32	0,46	2,06	0,01	100,13
IV)	38,99	25,76	9,99	—	22,76	0,61	2,05	?	100,16.

Die Sauerstoffgehalte von SiO_3, R_2O_3, RO und HO verhalten sich im Mittel dieser Analysen, mit dem von Stockar-Escher gefundenen Resultat nahe übereinstimmend, = 19,7 : 14,7 : 6,7 : 1,9. Auch hier ist, wenn 3 HO mit RO und 3 R_2O_3 mit 2 SiO_3 polymer-isomorph gesetzt

werden, das Sauerstoffverhältnifs $[SiO_3]$ zu (RO) wie 4 zu 1, und Scheerer betrachtet als die allgemeine Formel der Epidote 3(RO), $4[SiO_3]$, wo (RO) Basis RO oder sie in dem angegebenen polymer-isomorphen Verhältnifs vertretendes Wasser, und $[SiO_3]$ Kieselsäure oder sie in dem angegebenen polymer-isomorphen Verhältnifs vertretende Oxyde R_2O_3 bedeutet. Epidot.

H. Sainte-Claire Deville (1) theilt als Resultat einer Analyse des manganhaltigen Epidots von Saint-Marcel mit :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Summe
37,3	15,9	4,8	19,0	22,8	0,2	100,0

Genth (2) hat Analysen von amerikanischen Allaniten mitgetheilt, welche P. Keyser unter seiner Leitung und mit besonderer Rücksicht auf die verschiedenen Oxydationszustände des Eisens ausgeführt hat. I von Orange-County, New-York; derb, ohne Spaltungsrichtungen, Härte 5,5, spec. Gew. 3,782; harzglänzend, pechschwarz, mit grauem Strich, undurchsichtig, mit unebenem, etwas muschligem Bruch; spröde, vor dem Löthrohr unter Aufblähen zu schwarzem Glas schmelzend, leicht in Salzsäure löslich. II von Eckhardt's Furnace, Berks-County in Pennsylvanien, dem vorigen ähnlich; Härte 6, spec. Gew. 3,825 bis 3,831. III von Bethlehem, Northampton-County in Pennsylvanien; derb, Härte 5, spec. Gew. 3,491; harzglänzend, bräunlichschwarz, mit grauem Strich, undurchsichtig, mit etwas muschligem Bruch; verhält sich wie I. Die Zusammensetzung wurde, für jede Varietät durch mehrere Analysen, gefunden : Allanit.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 13. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 20; J. pr. Chem. LXIV, 471; Pharm. Centr. 1855, 390.

Allanit.

	I		II		III	
Kieselerde	32,22	32,17	32,97	32,81	33,36	33,27
Thonerde	11,99	12,00	12,40	12,59	14,54	14,13
Eisenoxyd	6,30	6,39	7,10	7,56	10,71	10,95
Eisenoxydul	10,55		9,02		7,20	
Manganoxydul	0,51	?	0,25	?	—	—
Ceroxydul	15,28	15,45	15,79	15,56	13,72	13,11
Lanthan- u. Didymox.	8,79	8,89	10,17	10,02	2,76	2,64
Magnesia	0,54	1,14	1,91	1,63	0,95	1,52
Kalk	8,98	9,31	7,30	6,94	11,27	11,28
Natron	1,00		0,09		0,41	
Kali	0,18		0,14		1,33	
Wasser	1,19		2,49		3,01	

Für den Allanit I ist das Sauerstoffverhältniſs $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 0,8 : 1,8 = 5 : 4 : 9$, entsprechend der Formel $5(3RO, SiO_3) + 4(R_2O_3, SiO_3)$; für die beiden anderen ist dies Sauerstoffverhältniſs nahezu 1 : 1 : 2, entsprechend der Formel $3RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3$, und Genth betrachtet die letztere Formel als die dem Allanit eigentlich zukommende, und das bei I gefundene etwas abweichende Resultat als auf Verunreinigungen beruhend. Bezüglich des Wassergehaltes der untersuchten Allanite stimmt Genth der Ansicht bei, daſs er auf beginnender Zersetzung beruhe.

(Orthit.) C. W. Blomstrand (1) untersuchte I Orthit von Wexiö, welcher hier in einer feldspathreichen granitischen Aussonderung eines schwarzen Hornblendegesteins, zusammen mit Epidot, theils dicht theils krystallisirt vorkommt; das spec. Gew. des analysirten Stückes war 3,77. — D. Forbes und T. Dahll (2) fanden Orthit bei Helle unweit Naeskilen bei Arendal, in groſsen, aber meistens ganz zersetzten Krystallen in Quarz und Glimmer liegend; daselbst findet sich auch derber Orthit, meistens frisch mit Einem ziemlich deutlichen Blätterdurchgang, spröde, von reinster Farbe, fett- bis glasglänzend, undurchsichtig, mit

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 196 in J. pr. Chem. LXVI, 156. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 442.

der Härte = 6 und dem spec. Gew. 3,46 bis 3,48. Dem (Orthit.) letzteren Orthit ähnlich ist der auf der Naes-Grube derb in rothem Orthoklas vorkommende; letztere Varietät ist grünlich-schwarz, mit grünlich-grauem Strich, zeigte die Härte 6, ergab das spec. Gew. = 2,86 bis 2,93 und die unter II angegebene Zusammensetzung (1).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	Be_2O_3	LaO, DiO	YO	CaO	MgO	KO	NaO	MnO	HO
I)	33,25	14,74	14,30	14,51	—		0,69	12,04	0,74	0,29	0,14	1,08	8,22*)
II)	31,03	9,29	22,98	7,24	8,71	4,35	1,02	6,39	—		1,75**)	—	12,24

*) inclus. Verlust. — **) Alkali und Verlust.

Dana (2) bemerkt, dafs für den Partschin (3) das Partschin. Sauerstoffverhältnifs der Bestandtheile auch dem Allanit entspricht, und dafs auch die Form des ersteren Minerals der des letzteren sehr nahe kommt; er betrachtet den Partschin als dem Allanit sehr nahe stehend.

Darüber, dafs in die Zusammensetzung der Granate Granat. kein Wasser eingeht, vgl. S. 938.

Es untersuchten: Schill (4) I schwarzen Granat (Melanit) vom Kaiserstuhlgebirge (die Summe der angegebenen Procentgehalte giebt 106,85, nicht 99,85); Bergemann (5) II ein dem Melanit von Frascati ähnliches Mineral, s. g. Yttergranat, aus Norwegen (das Mineral kommt in grünem Feldspath vor, hat das spec. Gew. 3,88, die Härte des Apatits, ist durch Salzsäure leichter zersetzbar als die bisher bekannten Granatarten, und unschmelzbar vor dem Löthrohr); D. Forbes (6) III einen grünen Granat von der Insel Stockö im Fjord von Brevig (meist eingeschlossen von Brevicit, Härte etwa 6, spec. Gew. 3,64); Kjerulf (7) IV den Granat aus einem Glimmer-

(1) Vgl. H. Strecker's Analyse im Jahresber. f. 1854, 822. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 365. — (3) Jahresber. f. 1854, 826. — (4) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., 23 in Jahrb. Miner. 1855, 838. — (5) Aus d. Verhandl. d. Niederrhein. Gesellsch. f. Natur- und Heilk., 1854, Juli 18 in Jahrb. Miner. 1855, 838. — (6) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, III, 59 in Chem. Centr. 1856, 188. — (7) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 192.

Granat. schiefer von Orawitza im Banat. Genth (1) theilte die unter seiner Leitung ausgeführten Analysen V des derben rothen (manchmal als Pyrop bezeichneten) Granats von Yonkers in New-York durch W. J. Taylor und VI des (gleichfalls irrthümlich für Pyrop gehaltenen) Granats von Greene's Creek (Delaware-County in Pennsylvanien) durch C. A. Kurlbaum mit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	YO	NaO	Summe
I)	45,80	11,00	—	18,25	7,70	22,10	2,00	—	—	99,85?
II)	34,94	—	30,01	—	1,09	26,04	0,50	6,66	—	99,24
III	34,96	8,78	20,55	—	2,40	32,09	Spur	—	1,27 *)	100,00
	33,84	9,18	20,31	—	?	31,92	"	—	?	
IV)	37,52	20,01	—	36,02	1,29	0,89	2,51	—	—	98,24
V)	38,32	21,49	—	30,23	2,46	1,88	6,29	—	—	100,17
VI)	40,15	20,77	—	26,66	1,85	1,88	8,08	—	—	99,34

*) inclus. Verlust.

Idokras. Magnus (2) hatte früher gefunden, dafs der Idokras vom Wiluiflusse bei dem Schmelzen nur 0,79 pC. Gewichtsverlust erleidet, welcher als nicht wesentlich betrachtet wurde. Später fand Hermann (3) den Glühverlust auch mehr betragend, und leitete ihn von einem Kohlensäuregehalt der Idokrase ab, während Rammelsberg (4) nur Spuren von Kohlensäure fand und den von ihm beobachteten (1,5 bis 3,0 pC. betragenden) Glühverlust als von Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Spuren von Phosphorsäure und von der Reduction von etwas Eisenoxyd zu Eisenoxydul herrührend betrachtete. — Scheerer (5) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung des Idokrases mitgetheilt, nach welchen er einen Wassergehalt als wesentlich in mehreren Varietäten dieses Minerals annimmt. Das Wasser wurde aus dem getrockneten Mineralpulver durch starkes Glühen ausgetrieben und condensirt; es

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 20; J. pr. Chem. LXIV, 470; Pharm. Centr. 1855, 389. — (2) Pogg. Ann. XX, 477. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1177. — (4) Jahresber. f. 1854, 824. — (5) Pogg. Ann. XCV, 520; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 347.

enthielt eine Spur Salzsäure. Kohlensäure war in den untersuchten Idokrasen nicht aufzufinden. Die von Scheerer in Gemeinschaft mit R. Richter untersuchten Varietäten waren I von Ala in Piemont (ausgezeichnet reine, stark glasglänzende dunkelgrüne grofse Krystalle, in dünneren Bruchstücken durchsichtig); II vom Vesuv; III von Eger in Norwegen (stark glasglänzende, bräunlichgrüne kleine Krystalle). Die Analysen ergaben : Idokras.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	ClH	Summe
I)	37,35	11,85	9,23	—	Spur	32,70	6,03	2,725	0,015	99,90
II *)	37,80	12,11	9,36	—	Spur	32,11	7,11	1,67	?	100,16
III)	37,73	13,49	5,95	0,95	0,47	37,49	1,98	1,89	?	99,95
IV)	38,11	14,41	5,74	—	0,71	34,50	6,35	—	—	99,82

*) Enthält auch Spuren von Nickeloxydul und Phosphorsäure.

Scheerer zeigt, dafs, wenn 3 HO polymer-isomorph mit RO und $3 R_2O_3$ polymer-isomorph mit $2 SiO_3$ genommen werden, das Sauerstoffverhältnifs [SiO_3] zu (RO) sich wie 2 zu 1 ergiebt, und er stellt für den Idokras die allgemeine Formel 3 (RO), 2 [SiO_3] auf. Eine besondere Unterstützung dafür, dafs Wasser die Basen RO in dem angeführten Verhältnifs vertreten könne, findet Scheerer (1) in der Zusammensetzung des Idokras vom Wiluiflusse, für welche Varietät er bestätigte, dafs sie kein chemisch gebundenes Wasser enthält; bei der Analyse des letzteren Idokrases erhielten Scheerer und R. Richter die oben unter IV angegebenen Resultate.

Magnus (2) hat gleichfalls Bestimmungen des Wassergehaltes des Idokrases mitgetheilt, bei welchen er auch die Spuren von Kohlensäure, welche bei dem Glühen dieses Minerals entweichen, ermittelte (das Mineral wurde in einem Strom von gereinigter atmosphärischer Luft oder Stickgas stark geglüht, und der Gasstrom dann über Chlorcalcium und zur Bestimmung der Kohlensäure in Barytwasser ge-

(1) Pogg. Ann. XCV, 615. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 548; Pogg. Ann. XCVI, 347; J. pr. Chem. LXVIII, 350; Pharm. Centr. 1855, 753; Instit. 1856, 108.

Idokras. leitet). Es ergab der Idokras (* bedeutet : unbestimmbar) :

von		Slatoust	Ala	Vesuv (grüner)	Vesuv (brauner)	
Gewichtsverlust (pC.)	.	2,54	3,18	2,63	1,73	1,55
Wasser	„ .	2,44	2,98	0,29	1,79	2,03
Kohlensäure	„ .	0,15	*	*	0,06	*

Magnus hebt hervor, dafs die Idokrase das Wasser noch nicht bei Silberschmelzhitze sondern erst bei der durch ein Gebläse verstärkten Hitze verlieren. Er theilt noch weitere von Weber ausgeführte Bestimmungen des Gewichtsverlustes mit, welchen verschiedene Idokrase erlitten :

von Slatoust .	2,68 pC.	von Egg bei Christiansand	2,21 pC.
desgl. .	2,10	desgl. . . .	2,19
„ Banat .	2,41	„ Vesuv (grüner) . .	2,80
desgl. .	2,41	desgl (brauner) . .	2,33
„ Wilui .	0,73	desgl. . . .	2,15
„ Ala . .	3,10		

und die von Demselben für Granat erhaltenen Resultate, welche nachweisen, dafs dieses Mineral wasserfrei ist und nur Veränderung des Oxydationsgrads des darin enthaltenen Eisens (der Grossular und Kaneelstein waren nach dem Schmelzen fast schwarz) den Gewichtsverlust bei dem Glühen bedingt; dieser war für

Grossular von Wilui	0,12 pC.	rothen Kaneelstein	0,25 pC.
Almandin von Slatoust	0,00	desgl. . .	0,34.

J. W. Mallet (1) untersuchte Idokras von Ducktown (Polk-County, Tennessee), lange dünne, fast farblose, schwach bräunlich- oder gelblichgrüne, durchscheinende Krystalle mit starker Längsstreifung und undeutlicher Form, welche in einem Gemenge von Kupferkies und Eisenkies vorkommen, die Härte 6,5 und das spec. Gew. 3,359 ergaben. Er fand :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Kupferkies	Summe
38,32	25,68	8,18	25,39	0,36	1,91	99,79.

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 85; J. pr. Chem. LXVI, 475.

Kenngott (1) beschrieb das Vorkommen von Idokras (dunkel ölgrünen kurzen Nadeln, ∞ P . ∞ P ∞) neben Fahlunit in dem Talkschiefer von Fahlun. Idokras.

Ein grünlich-grauer, etwas durchscheinender Skapolith, welcher in der Nähe von Perth in Canada in einer Mauer gefunden war, von Härte 5,5 und spec. Gew. 2,640 bis 2,667, ergab nach T. S. Hunt's (2) Analyse : Skapolith.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
46,30	26,20	0,60	12,88	3,63	2,88	4,30	2,80	99,59.

An einem gut ausgebildeten Mejonitkrystall vom Vesuv, welcher die Flächen P . ∞ P . ∞ P ∞ und 3 P 3 (vereinzelt) zeigte, bestimmte Rammelsberg (3) P : P im Poleck = 116° 12′, und daraus P : P in den Endkanten = 136° 8′, in den Seitenkanten = 63° 48′, P : ∞P = 121° 54′, für P die Länge der Hauptaxe = 0,44001. (Mejonit.)

Bezüglich des im vorhergehenden Jahresbericht (4) besprochenen, als Wilsonit bezeichneten Minerals hat T. S. Hunt (5) weiter mitgetheilt, dafs nach Untersuchungen Chapman's an besseren Stücken die Krystallform triklinometrisch, die Härte auf verschiedenen Flächen 3,5 bis 5,5, das spec. Gew. 2,77 sei, und dafs das Mineral mit kohlens. Kalk durchwachsen sei. Hunt analysirte (I und II) das Mineral nach vorgängiger Behandlung mit verdünnter Salzsäure (wobei der gröfste Theil des darin enthaltenen Kalks ausgezogen wurde), und theilte auch einige von Croft erhaltene Resultate (III) mit : Wilsonit.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	HO*)	Summe
I)	47,50	31,17	4,25	1,51	9,22	0,82	5,50	99,97
II)	47,70	31,22	4,14	0,89	9,38	0,95	5,35	99,13
III)	47,42	34,80	0,78	0,42				

*) Glühverlust.

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 242. — (2) Aus Logan's Rep. Geol. Surv. Canada, 1852-1853, 168 in Sill. Am. J. [2] XIX, 368. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 434. Vgl. Jahresber. f. 1852, 857; f. 1854, 829. — (4) Jahresber. f. 1854, 839. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 382; Sill. Am. J. [2] XIX, 428; J. pr. Chem. LXV, 503.

Nephelin. winkel von P = 139°17′ und damit in Uebereinstimmung P : ∞ P = 134° 5′,25. Für P ist somit der Winkel an den Seitenkanten = 88° 11′, das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,8389.

Orthoklas. Einer Angabe Kane's (1) entgegen, dafs die Feldspathe in den Grafschaften Dublin und Wicklow in Irland fast stets Natron-Feldspathe seien, behauptet Galbraith (2), dafs diese Feldspathe vorzugsweise Kali enthalten. Er untersuchte Feldspath I aus den Brüchen von Dalkey (Dublin), II vom Three-Rock-Berg (Dublin), III von Lough-Bray (Dublin), IV von Lough-Dan (Wicklow), V von Glenmacanass (Wicklow), VI von Glendalough (Wicklow), VII von Glenmalur (Dublin) mit folgenden Resultaten :

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	2,540	64,00	18,11	0,57	Spur	12,73	3,00	0,55	98,96
II)	2,562	65,40	17,71	1,77	Spur	10,68	3,26	0,69	99,51
III)	2,554	65,44	18,36	—	0,80	12,34	2,73	0,52	100,19
IV)	2,559	65,05	17,72	Spur	0,23	13,42	2,75	0,36	99,53
V)	2,558	64,19	18,39	0,34	0,70	11,39	2,95	0,58	98,54
VI)	2,453	63,60	18,84	0,40	Spur	14,33	1,92	0,60	99,69
VII)	2,560	64,48	19,04	1,02	Spur	10,74	2,64	0,78	98,70

F. M. Jennings (3) bestreitet, dafs dieses die Zusammensetzung der Feldspathe der genannten Districte im Allgemeinen sei, und stützt sich auf eine Analyse D. Campbell's, wonach im Granit vom Three-Rock-Berg, nach sorgfältiger Beseitigung des beigemengten Glimmers, 3,02 pC. KO und 3,98 NaO gefunden wurden. Bezüglich der weiteren Discussion zwischen Galbraith (4) und Jennings (5) müssen wir auf die unten angegebenen Aufsätze verweisen. Vgl. auch den Bericht über chemische Geologie bei Granit.

(1) Proceedings of the R. Irish Acad. V, 351. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 40; Pharm. Centr. 1855, 101; J. pr. Chem. LXIV, 485. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 511; J. pr. Chem. LXVI, 476; Pharm. Centr. 1855, 541. — (4) Phil. Mag. [4] X, 115. 420. — (5) Phil. Mag. [4] X, 365.

Orthoklas.

Jenzsch (1) untersuchte einen lithionhaltigen Orthoklas, welcher im Gneuſse bei Radeberg in Sachsen in der Nähe eines Diorit-Ganges vorkommt. Derselbe ist blaſs smalteblau bis milchweiſs, hat die Härte = 6 und das spec. Gew. 2,548. Er ergab :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	KO	NaO	LiO	Glühverlust *)	Summe
65,24	20,40	0,84	12,35	0,27	0,71	0,52	100,33.

*) Fluor, Borsäure.

Scheerer (2) beschrieb einen eigenthümlichen Feldspath vou Zinnwald. Derselbe spaltet rechtwinkelig, hat 2,545 spec. Gew., weiſse Farbe, Glasglanz auf beiden Hauptspaltungsrichtungen, ist sehr durchscheinend, enthält Kieselerde, Thonerde und von Alkalien nur Kali. Er ist, auſser nach 0 P und (besonders deutlich) (∞ P ∞) auch nach den zwei Richtungen des Prisma's ∞ P mit gleicher Deutlichkeit spaltbar; letztere beiden Spaltungsflächen zeigen eigenthümlichen Seideglanz, davon herrührend, daſs die Krystalle aus einer Zusammenhäufung parallel gestellter stängeliger Individuen bestehen. Die Winkel von ∞ P und der Winkel der schiefgeneigten Axen scheinen etwas anders zu sein, als bei dem normalen Orthoklas.

Triklinometrischer Feldspath.

T. S. Hunt (3) hat mehrere Feldspathe aus dem Hypersthen-Fels von Canada untersucht (vgl. Andesin und Labrador). Er neigt der Ansicht zu, daſs zwischen Albit und Anorthit eine Reihe intermediärer Feldspathe, durch Mischung jener zwei Grenzglieder in veränderlichen Verhältnissen, existire, und daſs die als Vosgit, Labradorit, Andesin und Oligoklas bezeichneten Mineralien als solche intermediäre Mischungen, nicht aber als scharf bestimmte Species zu betrachten seien.

(1) Pogg. Ann. XCV, 304; J. pr. Chem. LXV, 379; Pharm. Centr. 1855, 526. 577. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1855, 223 in Jahrb. Miner. 1856, 49. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 354; J. pr. Chem. LXVI, 149.

Labrador. C. W. Blomstrand (1) fand in dem Labrador, welcher am nördlichen Abhang von Linderöds-Bergrücken, nicht weit von Ulatutan zwischen Lund und Christianstadt, theils lose, theils in festem Gestein in guten violetten bis grauen Krystallen von 2,68 spec. Gew. vorkommt, im Mittel aus 3 Analysen :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
53,82	26,96	1,43	11,20	0,20	1,34	5,00	99,95,

der Formel (CaO, NaO), $SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$ entsprechend.

G. vom Rath (2) untersuchte Labrador : I bläulichgrauen aus dem Hypersthenit von Neurode in Schlesien, spec. Gew. 2,715 ; II bläulichweifsen aus einer Gabbrovarietät ebendaher, spec. Gew. 2,707; III graulichweifsen Labrador, gleichfalls aus Gabbro von jener Gegend, dem s. g. Forellenstein von Volpersdorf, spec. Gew. 2,709 (trotz des frischen Ansehens des letzteren Minerals vermuthet vom Rath, da die Mischung desselben der Labradorformel nicht entspricht, es möge schon verändert sein). Die Analysen ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	52,55	28,32	2,44	11,61	0,48	0,64	4,52	0,62	101,18
II)	50,31	27,31	1,71	10,57	0,78	1,55	4,81	2,20	99,24
III)	47,05	30,44	1,56	16,53	0,09	0,78	2,10	1,87	100,42

T. S. Hunt (3) untersuchte ein Feldspathgestein aus dem Bezirk Château Richer bei Quebec, welches blafs-grünlich oder bläulich-grau, mit einzelnen röthlichen Körnern, und feinkörnig ist, auf den Spaltungsflächen Glasglanz, sonst Wachsglanz zeigt; eine grünlich-graue Probe gab das spec. Gew. 2,681 und die Zusammensetzung I. Ferner untersuchte er einen bläulich-weifsen, körnigen, durchscheinenden Feldspath von Rowdon im District Montreal (II), von

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 296 in J. pr. Chem. LXVI, 158 (wo die Winkelmessungen aber nicht angegeben sind). — (2) Pogg. Ann. XCV, 538; J. pr. Chem. LXVI, 447. — (3) In der S. 943 angef. Abhandl.

2,691 spec. Gew.; einen grünlich-grauen bis bläulichgrauen Feldspath von Morin daselbst (III), von 2,684 bis 2,695 spec. Gew.; und einen lavendelblauen Feldspath aus einem bei Drummond in West-Canada gefundenen Gerölle (IV), von 2,697 spec. Gew. (Hunt's Ansicht über die zum Labrador gezählten Feldspathe vgl. S. 943.)

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	55,80	26,90	1,53	9,01	0,27	0,86	4,77	0,45	99,59
II)	54,45	28,05	0,45	9,68	—	1,06	6,25	0,55	100,49
III)	54,20	29,10	1,10	11,25	0,15	3,80 *)		0,40	100,00
IV)	54,70	29,80	0,36	11,42	Spur	0,32	2,44	0,40	99,35

*) aus der Differenz.

G. vom Rath (1) untersuchte den Saussurit aus dem Grünstein bei Neurode in Schlesien. Derselbe zeigt sich dem äufseren Ansehen nach kaum vom Labrador verschieden, hat dieselbe Spaltbarkeit, Härte und Zwillingsverwachsung, ist aber gewöhnlich porcellanweifs, weniger glänzend und von gröfserem spec. Gew. Eine Varietät von 2,991 bis 2,998 spec. Gew. ergab bei der Analyse: Saussurit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
50,84	26,00	2,73	14,95	0,22	0,61	4,68	1,21	101,24,

woraus sich keine einfache Formel für dieses Mineral ableiten läfst. Bestimmt widerspricht vom Rath dem, dafs man es als umgeänderten Labrador betrachten könne.

T. S. Hunt (2) untersuchte mehrere triklinometrische Feldspathe aus dem Bezirk Château Richer in der Nähe von Quebec, welche nahezu die dem Andesin beigelegte Zusammensetzung ergaben (vgl. S. 943). I, II und III sind fleischrothe, in Röthlich, Grünlich und Graulich-Braun übergehende Feldspathe; glasglänzend; von Härte 6, spec. Gew. 2,667 bis 2,674. IV ist die grünliche Grundmasse, welche die vorhergehenden Krystalle einschliefst; sie ist Andesin.

(1) Pogg. Ann. XCV, 555; J. pr. Chem. LXVI, 450. — (2) In der S. 943 angef. Abhandl.

Andesin. feinkörnig und die Körner zeigen die Spaltbarkeit, den Glanz und die Härte des Feldspaths; spec. Gew. 2,665 bis 2,668. Ferner analysirte Hunt einen lavendelblauen, ins Sapphirblaue neigenden, durchscheinenden, glasglänzenden Feldspath von La Chute am Rivière du Nord in Canada, von 2,687 spec. Gew., mit den unter V angegebenen Resultaten.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	59,55	25,62	0,75	7,73	Spur	0,96	5,09	0,45	100,15
II)	59,85	25,55	0,65	6,94	0,11	0,96	5,09	0,30	99,45
III)	59,80	25,39	0,60	7,78	0,11	1,00	5,14	—	99,82
IV)	58,50	25,80	1,00	8,06	0,20	1,16	5,45	0,40	100,57
V)	58,15	26,09	0,50	7,78	0,16	1,21	5,55	0,45	99,89

In der Gegend von Château Richer sind Mauern aus einem Feldspathgestein aufgeführt, das noch nicht anstehend gefunden wurde. Die Grundmasse ist grobkörniger, hellröthlichgrauer, glasglänzender Feldspath; die eingewachsenen, oft sehr grofsen Feldspathkrystalle haben die Härte = 6 und das spec. Gew. 2,680 bis 2,692, sind glasglänzend, blafs lavendelblau. In verschiedenen solchen Krystallen (I, II, III) fand Hunt:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	57,20	26,40	0,40	8,34	0,84	5,83	0,65	99,66
II)	57,55	27,10		8,73	0,79	5,88	0,20	99,75
III)	57,35	27,30		?	?	?	0,25	

Bytownit. Thomson's Bytownit ist nach T. S. Hunt (1) ein Gemenge von Anorthit mit etwas Quarz, oder wahrscheinlicher eine Mischung verschiedener Feldspathe (vgl. S. 943).

Hyalophan. Hyalophan nennt Sartorius von Waltershausen (2) ein im Dolomit des Binnenthals im Wallis vorkommendes Mineral. Dieses ist weifs bis wasserhell; Härte zwischen 6 und 7; spec. Gew. 2,77 bis 2,83; Krystallform

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 429; vgl. Jahresber. f. 1851, 783. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 134; J. pr. Chem. LXIV, 446; Jahrb. Miner. 1855, 737.

monoklinometrisch, der des Adulars sehr ähnlich ($\infty P . 0 P . + P\infty$, manchmal mit $(\infty P \infty)$; $\infty P : (\infty P \infty) = 120^\circ 36'$; $0 P : \infty P = 112^\circ 0'$; $0 P : + P \infty = 130^\circ 56'$); Spaltbarkeit sei vollkommen parallel $+ P \infty$. Die Analyse ergab : Hyalophan.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	BaO (u. SrO?)	SO_3	HO	Summe
24,127	49,929	1,570	0,420	5,742	14,403	2,702	0,650	99,543

und Sartorius stellt die Formel $5(3\,Al_2O_3, SiO_3) + 3(2\,RO, SiO_3) + BaO, SO_3$ auf.

Jenzsch (1) fand bei nochmaliger Untersuchung des Weissigits (2) I für den älteren fleischrothen (spec. Gew. 2,552) und II für den jüngeren blafs-rosenrothen bis röthlich-weifsen (spec. Gew. 2,53 bis 2,55; er komme wohl meist als Pseudomorphose nach Laumontit vor, und die früher beschriebenen grofsen Krystalle seien solche Pseudomorphosen) : Weissigit.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	KO	LiO	Fl, Glühverlust	Summe
I)	65,00	19,54	1,61	0,19	12,69	0,56	0,85	99,94
II)	65,21	19,71	—	nicht bestimmt			0,55	

Jenzsch findet den Weissigit in chemischer Beziehung dem Feldspath von Radeberg (vgl. S. 943) am nächsten stehend, mit welchem er indefs dem äufseren Habitus nach nicht zu identificiren sei.

Kokscharow (3) hat über den Glimmer im Allgemeinen, namentlich aber über die in Rufsland vorkommenden Formen des zweiaxigen Glimmers, Mittheilungen gemacht, und diese durch eine Reihe instructiver Zeichnungen erläutert. Dafs Kokscharow den zweiaxigen Glimmer, nach den von ihm an einer Varietät vom Vesuv angestellten genauen Messungen, als rhombisch, mit parallelflächiger Hemiëdrie der Pyramiden, betrachtet und welches Grundverhältnifs der Axen er dafür annimmt, wurde bereits, nach vorläufigen Mittheilungen, im vorhergehenden Jahres- Zweiaxiger Glimmer.

(1) Jahrb. Miner. 1855, 800; Chem. Centr. 1856, 77. — (2) Jahresber. f. 1853, 803; f. 1854, 829. — (3) Materialien zur Mineralogie Rufslands, II, 113 ff.

Zweiaxiger Glimmer.

bericht besprochen (1). Hieran anschliefsend, zählen wir die von Kokscharow an russischem zweiaxigem Glimmer gefundenen Formen auf (die von ihm als zweifelhaft betrachteten sind mit einem Fragezeichen bezeichnet) : P, 2 P, $\frac{2}{3}$ P (?), $\frac{1}{3}$ P (?) (diese Pyramiden treten nur als Hemipyramiden auf); $\infty \dot{P}$; $2 \breve{P} \infty$ (?), $\frac{4}{3} \breve{P} \infty$; $\frac{4}{5} \bar{P} \infty$ (?; auch nur hemiëdrisch auftretend); 0 P, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$. Ausführlich bespricht Kokscharow noch den Glimmer aus der Umgegend von Katharinenburg, wo auch Lithionglimmer oder Lepidolith vorkommt, Glimmer von der Ostseite des Ilmensee's im Ilmengebirge, aus dem Gouvernement Archangel, vom Flusse Slüdianka aus der Umgegend des Baikal-Sees, aus dem Tunskinsker Gebirge, vom Flusse Onon im Nertschinski'schen, aus Finnland u. a. Localitäten. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf das Original verweisen, wo auch das aus früheren Untersuchungen, namentlich in chemischer Beziehung, über diese Glimmer Bekannte sich zusammengestellt findet.

Kjerulf (2) analysirte I tombakbraunen Glimmer aus einem Lavablock der Eifel, darin mit dem S. 926 besprochenen Augit und brauner Hornblende vorkommend und wohl aus ersterem entstanden; II grüne Glimmerkrystalle aus Auswürflingen des Vesuvs (die durchsichtigen Glimmerkrystalle enthielten einen symmetrisch gestellten sechsseitigen Kern, und in dessen Mitte Körner von Quarz und anscheinend von Augit); III Glimmer aus einem milden Glimmerschiefer von Bräunsdorf in Sachsen, der nach der Entfernung der Granaten aus Nichts als graulich-weifsem Glimmer bestand; IV silberweifsen Glimmer aus einem granathaltigen Glimmerschiefer von Orawitza im Banat; V einen mit vielen Quarzlamellen, welche mechanisch abgesondert wurden, bei Tagilsk im Ural vorkommenden Glimmer. Die Analysen ergaben :

(1) Jahresber. f. 1854, 834. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 178 in J. pr. Chem. LXV, 187.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	43,104	15,053	23,254	10,817	0,813	4,620	0,817	1,498	101,003 *)
II)	44,63	19,04	4,92	20,89	—	6,97	2,05	0,17	98,67
III)	48,72	21,80	15,52	1,28	—	4,46	2,23	5,26	99,27
IV)	50,88	26,69	8,48	1,19	—	4,52	2,72	4,19	98,67
V)	56,99	18,98	9,02	0,75	4,90	3,00	2,59	2,48	99,62 **)

*) inclus. 1,027 unreiner Titansäure. — **) inclus. 0,91 Titansäure.

Die von Kenngott (1) ausgesprochene Ansicht, dafs das von Shepard und Dana als Phlogopit bezeichnete Mineral (2) nicht mit dem von Breithaupt so benannten identisch und dafs es nicht optisch zweiaxig sei, ist von Dana und von Silliman d. j. (3) berichtigt worden. (Phlogopit.)

Heintz (4) machte Mittheilungen über den Margarit aus dem Pfitschthal in Tyrol und ein mit ihm vorkommendes grünes Mineral. Nach Girard's Bestimmung ist die Krystallform des ersteren anscheinend der des Glimmers gleich (wie hexagonal aussehende Tafeln), aber an allen Krystallen zeigt sich auf der basischen Fläche eine einfache, einer Kante parallele Streifung, und an dieser Kante tritt eine zur basischen Fläche rechtwinkelig stehende Fläche vorherrschend, einige geneigte Flächen untergeordnet auf; an den andern Kanten zeigen sich nur geneigte Flächen vereinzelt auftretend, so dafs es unentschieden bleibt, ob die Krystalle rhombisch oder monoklinometrisch sind. Die unter Heintz' Leitung von Faltin ausgeführte Analyse ergab : (Margarit o. Perlglimmer.)

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Fl	KO	NaO	HO	Summe
29,57	52,63	1,61	10,79	0,64	0,13	0,44	0,74	3,20	99,75.

Heintz bemerkt, dafs man hiernach die Formel $4(Al_2O_3, SiO_3) + (3RO, SiO_3) + 3HO$ ableiten könne.

Das den weifsen Margarit begleitende und in ihn eingewachsene dunkelgrüne Mineral bildet denen des Margarits ähnliche, doch kleinere und undeutlichere Krystalle; es

(1) Mineralogische Notizen XIII (Wien. Acad. Ber. XII, 701). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 726. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 365. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. V, 301.

wird beim Glühen undurchsichtig ohne zu schmelzen, giebt mit Borax ein klares, in der Wärme gelbes, in der Kälte farbloses bis gelbes Glas, färbt mit Soda geschmolzen diese kaum merklich grünlich. Nach den unter Heintz' Leitung von Hetzer ausgeführten Bestimmungen enthält es, abgesehen von einer nicht bestimmten kleinen Menge Alkali :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Fl	HO	Summe
28,04	23,94	25,50	15,74	1,69	0,98	2,30	98,19
	22,48	25,91	15,61	1,17			

(Margarodit.) S. Haughton (1) untersuchte mehrere irische Glimmer : I vom Three Rock-Berg in der Grafschaft Dublin (grau, durchsichtig, mit Flecken von bronzefarbenem oder schwarzem Glimmer; Winkel der optischen Axen 53° 8'); II vom Glendalough Thal, Grafschaft Wicklow (grau, silberglänzend, durchsichtig; spec. Gew. 2,793; Winkel der optischen Axen 70° 4'); III vom Leinster-Berg, Grafschaft Carlow (grau, silberglänzend, durchsichtig; Winkel der optischen Axen 72° 18'). Diese Glimmer bilden niedrige gerade-rhombische Combinationen $0P . \infty P$ oder $0P . \infty P . \infty \bar{P} \infty$; an ∞P sind die Winkel 60° und 120°; die Ebene der optischen Axen steht rechtwinkelig zu der Spaltungsfläche $0P$ und fällt in die längere Diagonale dieser Fläche. Die Analysen ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	43,47	31,42	4,79	1,38	1,18	10,71	1,44	5,48	99,77
II)	44,71	31,13	4,69	1,09	0,90	9,91	1,27	6,22	99,92
III)	44,64	30,18	6,35	—	0,72	12,40	Spur	5,32	99,61

Haughton betrachtet diese Glimmer als wesentlich wasserhaltig und, mit der Formel $RO, SiO_3 + 2 (R_2O_3, SiO_3) + 2 HO$, als Margarodit; er betrachtet sie als Beweise, dafs diese Glimmerabtheilung aufrecht zu halten sei.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 272; J. pr. Chem. LXV, 381; Pharm. Centr. 1855, 895.

Astrophyllit nennt Scheerer (1) eine in sehr grobkörnigem Zirkon-Syenit bei Brevig, zusammen mit schwarzem sechsseitigem Glimmer, vorkommende Glimmerart. Das Mineral ist tombak- bis goldgelb, metallähnlich glänzend, von blättrig-strahligem Gefüge. Die Krystallform ist monoklinometrisch, $0P . (\infty P \infty), P3 . \frac{1}{2} P \infty$; das sonst bei den Glimmern auftretende Prisma ∞P von annähernd 120° zeigt sich nie. Die Krystalle sind spaltbar parallel $0P$, und stets in der Richtung der Klinodiagonale verlängert ausgebildet. Zwillinge kommen vor; nicht selten sind die strahlenförmigen Individuen stern- und blumenförmig gruppirt. Die Zusammensetzung wurde nur qualitativ ermittelt: Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia, Kali, Natron (Spur), Manganoxydul, Kalk und Wasser (etwa 3 pC.); Fluor fehlt. (Astrophyllit.)

C. T. Jackson (2) analysirte den Allophan, welcher sich in den grofsen Kupferschwärze-Adern in Polk-County, Tennessee, als Ueberzug der Kupferschwärze findet. Derselbe kommt traubig und nierenförmig vor, anscheinend krystallinisch, ist honiggelb, zeigt Harzglanz und ist spröde. Jackson fand darin: (Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Allophan.)

37,7 HO; 41,0 Al_2O_3; 19,8 SiO_3; 0,5 CaO; 0,2 MgO; Spuren v. PO_5 (Summe 99,2).

Hypoxanthit nennt Rowney (3) das sonst als Terra de Sienna bezeichnete braungelbe, nach dem Glühen kastanienbraune Farbmaterial, welches durch Salzsäure nicht angegriffen wird und dessen spec. Gew. er zu 3,46 bestimmte. Er fand darin: (Hypoxanthit.)

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
11,14	9,47	65,35	0,58	0,08	13,00	99,52

und schlägt dafür die Formel $4(Fe_2O_3, Al_2O_3), SiO_3 + 6HO$ vor.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1854, Nr. 29, 240 in Jahrb. Miner. 1856, 42. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 119; J. pr. Chem. LXIV, 434. — (3) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, II, 306 in Pharm. Centr. 1855, 879.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Pektolith. (Stellit.)

Nach M. F. Heddle und R. P. Greg (1) ist Thomson's Stellit von Kilsyth in Schottland bestimmt identisch mit Pektolith, sowie mit letzterem auch Thomson's Wollastonit von demselben Fundort, Shepard's Stellit und Breithaupt's Osmelit identisch sind. Sie analysirten I Pektolith vom Castle Rock bei Edinburgh (Thomson's Wollastonit; durchscheinend, strahlig-krystallinisch in kugeligen Massen im Trapp vorkommend; *a* eine weniger reine, *b* eine reinere Varietät); II von Ratho bei Edinburgh (blafsgrün; faserig und strahlig-krystallinisch in kugeligen Massen *a* von 2,881 spec. Gew., selten in deutlichen Krystallen *b* vorkommend); III von Knockdolian Hill bei Ballantrae in Ayrshire (in Kalkstein vorkommend, manchmal nadelförmig krystallisirt; spec. Gew. 2,778); IV von der Küste bei Girvan in Ayrshire (faserig krystallinisch, durchscheinend bis undurchsichtig; wohl die reinste Varietät); V von Talisker in Skye. Die Analysen gaben:

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO
I	*a*	55,12	0,30	0,52	33,36	—	7,85	0,36	3,13
	b	53,06	0,46	—	33,48	—	9,98	0,29	?
II	*a*	52,53	0,88	—	32,79	Spur	9,75 *)	—	3,04
	b	52,58	1,46	—	33,75	—	9,26	—	2,80
III)		53,24	1,00 **)	—	32,22	—	9,57	—	3,60
IV)		53,48	0,05	0,1	34,38	Spur	9,88	0,36	3,26
V)		53,82	2,73 **)	—	29,88	—	9,55	—	3,76

*) mit etwas Kali. — **) Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia und Kali.

Heddle und Greg geben noch mehrere Fundorte des Pektoliths in Schottland an. Sie sprechen sich gegen Frankenheim's Ansicht aus, dafs dieses Mineral als wesentlich wasserfrei und als eine Hornblendeart zu betrachten sei; sie selbst nehmen die Formel $3(NaO, SiO_3) + 4(3CaO, 2SiO_3) + 3HO$ an. Das mittelste Glied derselben ist die Zusammensetzung des Wollastonits (Tafelspaths) und mit der Form dieses Minerals fanden sie auch die Krystalle des Pektoliths übereinstimmend.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 248; J. pr. Chem. LXVI, 144. Vgl. Jahresber. f. 1849, 759.

Nach Saemann (1) war ein von ihm untersuchter Gyrolith mit einem anderen Mineral gemengt, welches alle Eigenschaften des Pektoliths zeigte; er vermuthet, dafs der Pektolith durch Verlust seines Alkalis blättrig und zu Gyrolith, durch Verlust seines Kalks zu Okenit wird. (Gyrolith.)

Rammelsberg (2) fand in einem amorphen braunen Kupfererz von Zomelahuacan in Mexico : Kieselkupfer. (Kupferpecherz.)

SiO_2	CuO	Fe_2O_3	CaO, MgO	HO	Summe
27,74	36,07	17,46	0,40	16,70	98,37.

Er ist der Meinung, dafs das Erz ein Gemenge von Kieselkupfer mit Brauneisenstein sei, und stimmt der Ansicht bei, dafs das s. g. Kupferpecherz, dem man es zurechnen mufs, kein selbstständiges Mineral, sondern immer ein derartiges Gemenge sei.

H. J. Brooke (3) machte Mittheilung über ein silberhaltiges Mineral aus Mexico, welches dunkelgraue erdige Massen von wechselnder Härte bildet und in Kalkstein und Quarz in Begleitung von Kupferlasur sich findet. R. Phillips hatte es für ein Carbonat gehalten, aber nach der Untersuchung von R. Smith stammt der Kohlensäuregehalt von eingemengtem Kalkspath und Kupferlasur. Die analytischen Bestimmungen des Letzteren gaben : Neues Silbermineral?

Ag	Sb	S	Se	AgCl	CuO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CO_2	HO*)	Summe
16,09	7,82	1,41	2,81	1,26	10,46	45,56	2,06	2,21	1,72	2,92	3,30	97,61
—	7,50	—	—	—	—	—			—	3,04	—	—
17,18	7,28	1,84	3,58	2,67	8,61	41,81	4,04		2,88	—	—	—

*) wovon 0,99 hygroscopisches Wasser.

Essigsäure zieht den ganzen Kupfergehalt und Kalk aus. Brooke betrachtet das Erz, welches wohl ein Gemenge ist, als ein neues Mineral.

Dem Nickel-Gymnit (4) steht nach T. S. Hunt (5) Nickel-Gymnit?

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 361. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VI, 677. — (3) Phil. Mag. [4] X, 436; J. pr. Chem. LXVII, 190; Chem. Centr. 1856, 23. — (4) Jahresber. f. 1852, 864. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 417; J. pr. Chem. LXVI, 474.

Nickel-Gymnit? ein auf der Michipicoten-Insel im oberen See, zusammen mit Arseniknickel Ni_2As und Domeykit Cu_6As, vorkommendes Mineral nahe; est ist erdig, mit muschligem Bruch, hat kaum Härte 2, ist gelblichgrün bis olivengrün, an den Kanten durchscheinend, zerfällt in Wasser; Bonner fand darin :

SiO_3	NiO	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
33,60	30,40 *)	3,55	4,09	8,40	2,25	17,10	99,39

*) inclus. etwas Kobaltoxydul.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Harmotom. Naumann (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Krystallform des Harmotoms möglicherweise quadratisch mit rhombotyper Hemiëdrie (vgl. S. 14) sein könne.

Edingtonit. M. F. Heddle (2) untersuchte den Edingtonit genauer. Derselbe ist durchscheinend bis undurchsichtig; weifs, graulich-weifs, röthlich; von 2,694 spec. Gew., kommt krystallisirt und derb vor, in Begleitung von Harmotom, Analcim, Kalkspath, Rubinglimmer und Pseudomorphosen von Grünerde nach Kalkspath und Cluthalit. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	BaO	CaO	NaO	HO	Summe
36,98	22,63	26,84	Spur	Spur	12,46	98,91

und Heddle leitet daraus die Formel 3 (BaO, SiO_3) + 4 (Al_2O_3, SiO_3) + 12 HO ab.

(Glottalit.) Heddle (3) hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs Thomson's Glottalit nur ein Gemenge von Edingtonit und Harmotom gewesen sei. Nach R. P. Greg (4), welcher Thomson's Originalexemplare prüfte, ist der derbe Glottalit dem Edingtonit sehr ähnlich, und der krystallisirte wohl Chabasit.

Tritomit. D. Forbes (5) glaubt, dafs die von Weibye (6) beschriebene Form des Tritomits sich vielleicht nicht auf das

(1) Pogg. Ann. XCVI, 580. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 179; J. pr. Chem. LXV, 254; Pharm. Centr. 1855, 286. — (3) Phil. Mag. [4] IX. 181; J. pr. Chem. LXV, 255. — (4) Phil. Mag. [4] X, 118; J. pr. Chem. LXVI, 477. — (5) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, III, 59 in Chem. Centr. 1856, 137. — (6) Jahresber. f. 1849, 763.

von Berlin (1) analysirte Mineral bezieht; ein in Weibye's Besitz befindliches, als Tritomit bezeichnetes Exemplar fand Forbes dem Orangit ähnlicher, als dem von ihm untersuchten Tritomit. Letzterer, von Wiborg in Brevig erhalten, ist blätterig wie Thorit und diesem überhaupt sehr ähnlich, von 3,908 spec. Gew., feingepulvert in Salzsäure leicht löslich. Die als mit Berlin's Resultaten übereinstimmend bezeichnete Analyse ergab : Tritomit.

SiO_3	WO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	YO	LaO	Ce_2O_3	FeO	MnO	HO	Summe
21,16*)	3,95**)	2,86	4,04	0,09	0,23	4,64	12,41	37,64	2,68	1,10	8,68	99,58

*) a. a. O. steht 31,16. — **) nebst Zinnoxyd.

Haughton (2) analysirte Saponit I von Kynance Cove, II von Gue Grease : Saponit.

I)	42,47 SiO_3 ;	6,65 Al_2O_3 ;	28,83 MgO ;	19,37 HO	(Summe 97,32)
II)	42,10 „	7,67 „	30,57 „	18,46 „	(„ 98,80)

und leitet aus diesen Analysen das Atomverhältnifs 6 SiO_3, Al_2O_3, 10 MgO, 14 HO und die Formel 5 (2 MgO, SiO_3) + (Al_2O_3, SiO_3) + 14 HO ab.

Haughton (3) analysirte ferner I die rothe erdige, manchmal halbkrystallinische Grundmasse des Serpentinporphyrs von Kynance Cove; II Serpentin, aus dem Verd antique von Ballinahinch, Grafschaft Galway, sorgfältig ausgelesen, doch noch etwas innig beigemengten kohlens. Kalk enthaltend; III eruptiven blafsgrünen, ins Graue übergehenden Serpentin aus dem Zermatt-Thal; IV dunkelgrünen glänzenden Serpentin aus Syrien : Silicate mit Hydraten. Serpentin.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	CO_2	Summe
I)	38,29	—	13,50	34,24	12,09	—	98,12
II)	40,12	Spur	3,47	40,04	13,36	2,00	98,99
III)	42,88	—	3,80	40,52	12,64	—	99,84
IV)	41,24	—	7,41	36,28	14,16	—	99,09.

Haughton glaubt, der Differenzen in den Resultaten

(1) Jahresber. f. 1849, 763. — (2) Phil. Mag. [4] X, 255; J. pr. Chem. LXVII, 384. — (3) Phil. Mag. [4] X, 253; J. pr. Chem. LXVII, 383.

Serpentin. ungeachtet, diese doch alle durch die Formel 5 SiO_3, 12 RO, 8 HO oder 5 (2 RO, SiO_3 + HO) + (2 RO, 3 HO) ausdrücken zu können.

Ueber Serpentinkrystalle vergl. bei Pseudomorphosen.

(Pikrolith.) Glocker (1) beschrieb das Vorkommen von Pikrolith in dem Augitgestein zwischen Barnsdorf und Schönau in Mähren. Derselbe ist blafs berggrün, flachmuschlig, zuweilen mit einer Tendenz zum Faserigen, dem Pikrolith von Reichenstein in Schlesien ganz ähnlich. Grimm fand darin :

42,29 SiO_3; 30,49 MgO; 9,98 FeO; 15,55 HO (Summe 98,31).

(Pseudophit.) Pseudophit nennt Kenngott (2) ein, bisher für Serpentin gehaltenes und diesem sehr ähnliches Mineral vom Berge Zdjar bei Aloysthal in Mähren. Es ist unkrystallinisch und dicht, mit unvollkommen muschligem Bruche im Grofsen und splitterigem Bruche im Kleinen, graulich oliven- bis pistaziengrün, an den Kanten durchscheinend, matt, milde; Strich weifs, Härte 2,5; spec. Gew. 2,75 bis 2,77. In Salzsäure ist es nur unvollkommen löslich. Die von C. v. Hauer ausgeführten Analysen ergaben :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO*)	HO**)
33,51	15,42	2,58	34,41	0,46	12,75
33,38	18,68		33,67	—	12,61

*) Verlust bei 100°. — **) Verlust beim Glühen.

Kenngott leitet aus dem Aequivalentverhältnifs 5 SiO_3, 2 Al_2O_3, 12 RO, 9 HO die Formel 5 (MgO, HO + MgO, SiO_3) + 2 (MgO, HO + HO, Al_2O_3) ab.

Leuchtenbergit. Volger (3) hat Betrachtungen über den Leuchtenbergit und seine Begleiter, Hydrargillit, Granat, Perowskit, Magnetit, Talkapatit u. a., mitgetheilt, aus welchen er den Schlufs zieht, dafs das erstgenannte Mineral ein umgewandelter Talkglimmer sei.

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 100. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 170. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 414. 559.

Chlorophänerit.

Chlorophänerit nennt Jenzsch (1) ein in den Blasenräumen des Amygdalophyrs von Weissig in Sachsen vorkommendes Mineral, welches er früher (2) als Chlorophäit oder ein diesem ähnliches Mineral bezeichnet hatte. Es ist schwärzlichgrün, hat schmutzig-apfelgrünen Strich, ist milde, besitzt geringe Härte und das spec. Gew. 2,684; vor dem Löthrohr ist es ziemlich leicht zu schwarzem magnetischem Glase schmelzbar, durch Salzsäure wird es sehr leicht zersetzt. Dünne Schliffe zeigen unter dem Mikroscop kleine doppelbrechende Krystallindividuen zu kleinen Gruppen an einander gehäuft, fächerförmig aus einander laufend. Die wegen mangelnden Materials unvollständige Analyse ergab :

HO	SiO_3	FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO
5,7	59,4	12,3	nicht quantitativ bestimmt.				

Jenzsch betrachtet das Mineral als der von Sartorius von Waltershausen (3) untersuchten Grünerde von Eskifjord in Island am nächsten stehend.

Kämmererit. (Rhodochrom.)

Für den Kämmererit von Lancaster-County in Pennsylvanien giebt O. Dieffenbach (4) die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	MgO	NaO, LiO	KO	HO	Summe
33,04	11,09	5,91	1,33	34,30	0,28	0,10	12,81	98,86

und die Formel $3(RO, SiO_3) + 2(R_2O_3, SiO_3) + 9(MgO, HO)$.

Silicate mit Fluoriden, Boraten u. a. Chondrodit.

Nordenskiöld (5) hat den in Kalkbrüchen in Pargas in Finnland vorkommenden Chondrodit krystallographisch untersucht. Die rhombischen Krystalle zeigen am häufigsten (abgesehen von untergeordneter auftretenden, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen) die Flächen ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und, wie + und — Flächen monoklinometrischer Pyramiden und Domen parallelflächig-hemiëdrisch auftretend, einerseits $\frac{5}{3} \check{P} \frac{5}{4}$ und $\frac{1}{3} \check{P} \infty$, andererseits $\mathring{P} \frac{3}{4}$ und $\breve{P} \infty$. Das hemiëdrische Auftreten dieser Pyra-

(1) Jahrb. Miner. 1855, 798; Chem. Centr. 1856, 76. — (2) Jahresber. f. 1853, 898. — (3) Jahresber. f. 1853, 832 f. — (4) Jahrb. Miner. 1855, 534. — (5) Pogg. Ann. XCVI, 118.

Chondrodit. miden und Domen giebt den Krystallen den monoklinometrischen Habitus; gegen die Makrodiagonale liegen die Flächen entsprechend, wie gegen die Klinodiagonale eines monoklinometrischen Krystalls, geordnet. Das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe bestimmte Nordenskiöld, nach der von ihm den Krystallen gegebenen Stellung, wie 1 : 0,6417 : 1,0361; es ist $\infty P : \infty P = 114^{0}37'$, $\infty P : \frac{5}{3}\breve{P}\frac{5}{4} = 159^{0}13'$, $\infty P : \breve{P}\frac{3}{2} = 156^{0}17'$, $\infty \breve{P} \infty : \frac{1}{2}\bar{P}\infty = 109^{0}3'$, $\infty \mathring{P} \infty : \mathring{P}\infty = 136^{0}1'$. Spaltbarkeit war nicht zu bestimmen; Zwillinge kommen seltener vor, mit der Zusammensetzungsfläche $\infty \bar{P} \infty$. Nordenskiöld sucht die Gestalt des Chondrodits auf die des Humits zurückzuführen (1), doch nicht in einfachster Weise; nach Dana (2) läfst sich eine Uebereinstimmung zwischen der Form des Chondrodits und der des zweiten Humit-Typus (3) befriedigender darthun, wenn man die von Nordenskiöld als Brachydiagonale gestellte Axe zur Hauptaxe nimmt.

Leukophan. R. P. Greg (4) hat den Leukophan krystallographisch untersucht. Für dieses Mineral war bald rhombische, bald triklinometrische Form angenommen worden. Greg's (mit dem Anlegegoniometer ausgeführten) Messungen leiten ihn zur Annahme rhombischer Form, und er stützt sich dabei auch auf die von Descloizeaux und Brooke gemachten Angaben über das optische Verhalten dieses Minerals. Nach der von Greg gewählten Stellung zeigt der Krystall im Wesentlichen die Form eines niedrigen Rectangulär-Prisma's mit der basischen Fläche, die Combinationskanten abgestumpft durch zweierlei domatische Flächen, deren eine zu 0 P unter $118\frac{1}{2}^{0}$, die andere unter 117^{0} geneigt ist. Greg beobachtete sehr deutliche Spaltbarkeit parallel 0 P,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 878 ff.; f. 1853, 884. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 198. — (3) Jahresber. f. 1851, 807; f. 1852, 878 ff. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 510. Bemerkungen von Dana vgl. Sill. Am. J. [2] XXI, 205.

und zwei weniger deutliche Spaltungsrichtungen mit der vorigen in Einer Zone liegend und zu ihr unter 53½° und unter 90° geneigt (letztere stumpft die Kanten des Rectangulär-Prisma's schief ab). Leukophan.

Datolith. F. H. Schröder (1) hat, durch die Resultate von R. Hefs (2) veranlafst, eine von ihm schon früher (3) veröffentlichte Untersuchung über das Krystallisationssystem des Datoliths nochmals mitgetheilt. Auch er fand die Neigung der beiden als schief zu einander stehend betrachteten Axen sehr nahe einem Rechten gleich (früher = 89°40'; nach Revision seiner früheren Messungen = 89°54'), und er hatte bereits ausgesprochen, man könne versucht sein, den Datolith als rhombisch mit parallelflächiger Hemiëdrie zu betrachten, welche Deutung er aber noch nicht als gerechtfertigt anerkennt. Er beabsichtigt, nochmals möglichst vollständige Messungen an Datolithkrystallen anzustellen.

Turmalin. Kenngott (4) beobachtete an einem dunkelblaugrünen durchsichtigen Turmalinkrystall aus Brasilien die äufsere Form $\infty P 2 . \frac{\infty R}{2}$ (die Enden waren abgebrochen), während ein darin befindlicher Kern $\frac{\infty R}{2}$, in gleicher Stellung wie das an der äufseren Form vorkommende trigonale Prisma, zugleich mit dem (untergeordnet auftretenden) complementären trigonalen Prisma $\frac{\infty R}{2}$ zeigte.

(Zeuxit.) Nach R. P. Greg (5), welcher die Originalexemplare von Thomson's Zeuxit prüfte, scheint dieses Mineral nichts anderes als Turmalin zu sein.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 235. — (2) Jahresber. f. 1854, 851. — (3) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1853, Nr. 19 u. 20. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 156. — (5) Phil. Mag. [4] X, 118; J. pr. Chem. LXVI, 477.

Titanate, Tantalate, Wolframiate, Molybdate, Vanadate. Perowskit.

Damour (1) untersuchte Perowskit, welchen Hugard am Findelen-Gletscher bei Zermatt gesammelt hatte. Das Mineral kommt nierenförmig vor, ist strohgelb, honiggelb, orangegelb, manchmal ins Röthlich-Braune spielend, durchscheinend, in dünnen Stücken durchsichtig; unter der Lupe zeigt es vereinzelt Drusen mit farblosen würfelförmigen Kryställchen; der Bruch ist uneben, stellenweise sind zwei sich rechtwinkelig schneidende Spaltungsrichtungen unvollkommen zu erkennen; das Pulver ist weifs; das Mineral ritzt den Apatit und wird durch eine Stahlspitze geritzt; spec. Gew. 4,038; Zusammensetzung nach zwei Analysen der Formel CaO, TiO_2 entsprechend :

59,28 TiO_2;	40,23 CaO;	0,85 FeO;	Spur v. MgO	(Summe 100,36)
59,17 „	39,61 „	1,44 „	„ „ „	(„ 100,22)

Yttrotitanit. (Keilhauit.)

D. Forbes und T. Dahll (2) fanden (in der Nähe von Arendal?) ein in Granit eingewachsenes derbes Stück Yttrotantalit von 15 bis 20 Pfund, mit Blätterdurchgängen die unter etwa 138° geneigt waren, der Härte 6,5, dem spec. Gew. 3,72, dunkelbrauner Farbe, glasartigem Glanz auf den Blätterdurchgängen, harzartigem Glanz auf dem Bruch, hell-schmutziggelbem Strich; das Mineral ist in der Zange unveränderlich und unschmelzbar, und verhält sich gegen Flufsmittel wie Sphen. Ein undeutlich krystallisirtes in Orthoklas eingewachsenes Stück aus der Nähe von Narestö gab das spec. Gew. 3,519, ein hellgraulich braunes von Alve 3,603. Auf Arkerö fanden sich monoklinometrische Krystalle von 2 bis 2½ Pfund Gewicht; die Flächen, nach der von Dana (3) gewählten Deutung, sind $\infty P . \infty P \infty . 0 P . + P . + 2 P . - 2 P . + 2 P \infty$, die Neigungen (mittelst des Anlegegoniometers bestimmt) ∞P :

(1) Ann. min. [5] VI, 512; Instit. 1855, 81; Bull. géol. [2] XII, 882; Jahrb. Miner. 1855, 839. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 444; aus Edinb. new Phil. Journ., new series, I, 62 in Pharm. Centr. 1855, 114 und Sill. Am. J. [2] XIX, 368. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 368.

$\infty P \infty = 147^0$, $+ P : + 2P = 149^0$, $\infty P \infty : + 2P \infty = 125^0$, $0P : \infty P \infty = 122^0$, $-2P : \infty P = 153\frac{1}{2}^0$, $-2P : 0P = 143\frac{1}{2}^0$. Dana macht auf die Uebereinstimmung der Form und der Neigungen der Flächen mit den am Sphen erhaltenen Resultaten aufmerksam; auch die am Yttrotantalit beobachteten Zwillinge sind denen des Sphens entsprechend. — Die Analyse ergab, in naher Uebereinstimmung mit den von Erdmann (1) und Scheerer (2) ausgeführten: Yttrotitanit. (Keilhauit.)

SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Be_2O_3	CaO	YO	FeO	MnO	Summe
31,33	28,84	8,03	0,52	19,56	4,78	6,87	0,28	99,41.

Forbes betrachtet die Titansäure als hier die Rolle einer Base spielend, wodurch das Verhältnifs des Sauerstoffs in der Kieselsäure zu dem der Basen nahezu wie 2 zu 3 und die Formel dann wie die des Sphens ($3RO$, R_2O_3), $\frac{3}{2} SiO_3$ wird. Diese Formel und die Ansicht, dafs hier die Titansäure als Base fungire, war schon vorher von Dana (3) aufgestellt worden. Zu derselben Ansicht bezüglich der Uebereinstimmung des Yttrotitanits und des Sphens in Form und Formel kam auch Miller (4).

Nach Saemann (5) ist der Eukolit (6) rhombisch, mit einem Winkel von nahezu 120°, spaltbar nach 3 sich unter 60° schneidenden Richtungen und einer vierten zu den 3 vorhergehenden rechtwinkeligen; nach Damour sei er optisch zweiaxig. Eukolit.

D. Forbes und T. Dahll (7) fanden Euxenit bei Alve auf Tromöe (bei Arendal) in wahrscheinlich rhombischen Krystallen von starkem Glasglanz, ohne Spaltungsrichtungen, mit muschligem Bruch, Härte 6 und spec. Gew. 4,99 (spec. Gew. eines derben Stückes 4,89); die Krystalle Euxenit.

(1) Berzelius' Jahresber. XXV, 328. — (2) Pogg. Ann. LXIII, 459. — (3) Sill. Am. J. [2] XVIII, 130. — (4) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, III, 59 in Chem. Centr. 1856, 137. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 359. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1203. — (7) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 444.

Euxenit. sind immer mit einer dünnen grünlichgrauen Rinde überzogen; die Farbe ist schwarz, an dünnen Splittern röthlichbraun. Nach einer vorläufigen Analyse wurden darin gefunden 2,88 Wasser, 14,37 niobsäurehaltige Titansäure, 38,58 Niobsäure, 1,38 Kalk.

Nach einer anderen Mittheilung von D. Forbes (1) über seine und Dahll's gemeinsame Untersuchungen finden sich bei Arendal zwei sehr ähnliche Mineralien, der Tyrit (vgl. unten) und das bei Alve auf Tromöe vorkommende Mineral, welches Scheerer's Euxenit ist (2). Letzteres bildet rhombische Prismen mit matten Flächen; angegeben sind $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . P . m \bar{P} \infty$ (wo $m > 1$), und die Neigungen $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 117^\circ$, $\infty P : \infty P = 126^\circ$, $m \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 154\frac{1}{2}^\circ$, $P : m \bar{P} \infty = 159\frac{1}{2}$ bis $140\frac{1}{2}^\circ$, $P : \infty \breve{P} \infty = 107^\circ$. Muscheliger Bruch, ohne Spur von Spaltbarkeit; schwarz, Strich rothbraun glänzend; Metall- bis Glasglanz; in sehr dünnen Splittern rothbraun durchscheinend; Härte 6,5, spec. Gew. 4,99 bis 4,89. Gab im Röhrchen erhitzt weder Wasser aus noch veränderte es die Farbe; war vor dem Löthrohr unschmelzbar und unveränderlich; gab weder die Reaction des Titans noch die des Mangans, obwohl es beide Elemente enthält. Forbes giebt hier als Zusammensetzung:

Metallsäuren		Al_2O_3	CaO	MgO	YO	CeO	FeO	UO	HO	Summe
38,58*)	14,38**)	3,12	1,37	0,19	29,36	3,31	1,98	5,22	2,85	100,37

*) Tantal- u. Niobsäure? — **) Titansäure und vorige.

Fergusonit. (Tyrit.) Als Tyrit benennen D. Forbes und T. Dahll (3)

(1) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, I, 62 in Pharm. Centr. 1855, 113. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1206; auch Jahresber. f. 1854, 858 f. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 446 und aus Edinb. new Phil. Journ., new series, I, 62 in Pharm. Centr. 1855, 114. Am ersteren Orte führen Forbes und Dahll noch zwei, in der Nachbarschaft der oben besprochenen vorkommende Mineralien an, den *Bragit* und den *Urdit*, die aber noch zu wenig untersucht sind, als daſs sich ihre Selbstständigkeit und ihr Platz im System beurtheilen lieſse.

ein bei Hampemyr, Tromöe u. a. Orten in der Gegend von Arendal vorkommendes Mineral. Auf Tromöe findet es sich in, vielleicht quadratischen, Krystallen. Bruch unvollkommen muschelig; sehr spröde; Härte 6,5; spec. Gew. eines Krystalls 5,30, derber Stücke 5,56; Glanz metallisch glasähnlich; durchscheinend an den Kanten; Farbe und Glanz wie beim Euxenit; im Glasröhrchen erhitzt decrepitirt es stark, giebt Wasser aus und wird gelb. Die Analyse gab: Fergusonit. (Tyrit.)

Metallsäuren	Al_2O_3	CaO	YO	CeO	UO	FeO	HO	Summe
44,90	5,66	0,81	29,72	5,35	3,03	6,26	4,52	100,00.

Nach Kenngott's (1) Untersuchung des Tyrits, namentlich der Krystallform, und der Vergleichung der für Tyrit und Fergusonit angegebenen Eigenschaften, ist der Tyrit identisch mit dem Fergusonit; für ersteren fand Kenngott die Härte = 6, das spec. Gew. bei einem reineren Stück = 5,56, bei einem unreineren = 5,10.

Weidinger (2) fand in einem gut ausgebildeten Wolframkrystall von Zinnwald: Wolfram.

CaO	MnO	FeO	WO_3	TiO_2	HO	Summe
2,27	12,17	8,73	75,62	1,89	0,31	100,99.

Bleigelb kommt nach J. L. Smith (3) in hellgelben bis rothen kleinen Krystallen (0 P . P; 0 P . $\frac{1}{3}$ P . P; 0 P . $\frac{1}{16}$ P . ∞ P ∞ u. a.) in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, vor. Spec. Gew. einer dunkelgelben Varietät 6,95; Zusammensetzung: Bleigelb.

	MoO_3	VO_3	PbO	Summe
gelbe Varietät	38,68	—	60,48	99,16
rothe "	37,47	1,28	60,30	99,05.

Canaval (4) beschrieb ein Vanadinbleierz von Kappel Vanadinbleierz.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 622. — (2) Zeitschr. Pharm. 1855, 71. — (3) Sill. Am. J. [2] XX, 245; J. pr. Chem. LXVI, 433; Pharm. Centr. 1855, 850. — (4) Jahrb. d. naturhist. Landesmuseums von Kärnthen, III. Jahrg., 171.

Vanadinbleierz. in Kärnthen, wo es sich in Drusen von Kalkspath auf Bleierzgängen findet. Er beobachtete daran hexagonale Formen, ∞P . P . mP . 0P; Spaltbarkeit war nicht wahrzunehmen; der unebene Bruch zeigt Fettglanz, die Krystallflächen Glasglanz. Die kleinen (höchstens 3mm langen und 1mm dicken) Krystalle sind weingelb bis bräunlichgelb, durchscheinend bis durchsichtig, von 6,83 spec. Gew. und Härte etwas über 3. Nach den angestellten Versuchen enthält das Mineral vanadins. Bleioxyd mit Chlorblei; Phosphorsäure, Arsensäure oder Zinkoxyd waren darin nicht nachzuweisen.

Descloizit? Nach J. L. Smith (1) kommt in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, auf Quarz und eisenschüssigem Thon ein dunkler krystallinischer Ueberzug in geringer Menge vor, welcher unter der Lupe aus kleinen linsenförmigen, traubig zusammengehäuften Krystallen erscheint. Das Mineral ist dunkel purpurroth, fast schwarz, im durchgehenden Licht dunkel hyacinthroth, durchscheinend, giebt dunkelgelben Strich. Die Analyse, mit einem noch Bleigelb u. a. enthaltenden Stück vorgenommen, ergab:

VO_3	MoO_3	PbO	$Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3$	CuO	Sand	HO	Summe
11,70	20,14	55,01	5,90	1,18	2,21	2,94	99,08.

Nach Abzug der Molybdänsäure mit der zur Bildung von Bleigelb nöthigen Menge Bleioxyd bleiben 22,82 PbO auf 11,7 VO_3, oder 66,1 PbO auf 33,9 VO_3, was Smith als dem Descloizit (dessen Zusammensetzung 2 PbO, VO_3 (2) er selbst noch nicht als festgestellt betrachtet) am nächsten kommend ansieht.

Eusynchit. Eusynchit nennen Fischer und Nessler (3) ein ihnen neu scheinendes Mineral, welches in aufgelassenen Erzgängen zu Hofsgrund in der Gegend von Freiburg im

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 246; J. pr. Chem. LXVI, 433; Pharm. Centr. 1855, 850. — (2) Jahresber. f. 1854, 855. — (3) Aus d. Ber. d. Gesellsch. f. Naturwissensch. zu Freiburg, 1854, Nr. 8, 33 in Jahrb. Miner. 1855, 570.

Breisgau vorkommt. Es ist mikrokrystallinisch, bildet kugelige traubige Aggregate und Ueberzüge, ist gelblich roth oder ledergelb, mit etwas hellerem Strich, kaum an den Kanten durchscheinend, deutlich radial faserig, ergab die Härte 3,5, das spec. Gew. 4,945, schmilzt vor dem Löthrohr leicht zur bleigrauen Kugel, giebt auf Kohle Bleikörner, mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer eine gelbe, im Reductionsfeuer eine grüne Perle, löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Zusammensetzung : Eusynchit.

55,70 PbO; 20,49 VO_2; 22,69 VO_3; 0,94 SiO_2 (Summe 99,82).

Rivot (1) analysirte ein von Domeyko an Dufrénoy aus Chili geschicktes Mineral, welches er als aus Antimonsäure und antimons. Kupferoxyd, Tellurquecksilber und Quarz gemengt betrachtet; Dana (2) glaubt, dafs es zu dem von ihm als Ammiolith benannten Mineral, welches Domeyko (3) untersuchte, gehöre. Es ist ein mattes rothes Pulver, welches unter dem Mikroscop amorphe rothe Körner und einige weifse Körner (theils matte, theils wie Quarz erscheinende) zeigt. Rivot fand darin : Antimoniate; Arseniate; Phosphate. Ammiolith.

Sb*)	Te	Cu	Hg	Quarz	Fe u. S	O u. Verlust
36,5	14,8	12,2	22,2	2,5	Spur	12,6

*) mit einer Spur Arsen.

J. L. Smith (4) beschrieb das Vorkommen von Mimetesit in farblosen, citron- und grünlichgelben Krystallen (∞ P . P . 0 P) auf der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien. Die Krystalle sind manchmal tafelförmig, manchmal haarförmig. Eine citrongelbe Varietät von 7,32 spec. Gew. ergab : Kampylit. (Mimetesit.)

AsO_5	PO_5	PbO	Pb	Cl	Summe
23,17	0,14	67,05	6,99	2,39	99,74

und war somit die fast reine Verbindung $3(3PbO, AsO_5) + PbCl$.

(1) Ann. min. [5] VI, 556. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 195. — (3) Jahresber. f. 1852, 887 f. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 248; J. pr. Chem. LXVI, 434; Pharm. Centr. 1855, 851.

Pyromorphit.

J. L. Smith (1) beschrieb das Vorkommen des Pyromorphits in grofsen verschieden gefärbten Krystallen in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien. Spec. Gew. einer dunkelgrünen Varietät 6,94.

Apatit.

G. vom Rath (2) untersuchte den von G. Rose (3) beschriebenen chlorfreien gelben Apatit von Miask. Er fand das spec. Gew. 3,234, und dafs die Farbe schon unter der Glühhitze verschwindet. Die Analyse ergab die unter I angeführten Zahlen; nach der zur Bildung von 3 CaO, PO_5 nöthigen Menge Kalk ist die unter II angegebene Zusammensetzung berechnet :

	CaO	PO_5	Fe_2O_3	Wasser u. organ. Subst.	Ca	Verlust (Fluor)
I)	55,17	42,08	0,17	0,16	—	—
II)	49,75	42,08	0,17	0,16	3,87	3,97.

Phosphorit.

In dem Phosphorit aus dem Trachytconglomerat am Schwarzerdenkopf bei Honnef in der Nähe von Bonn (4) fand Bluhme (5) :

CaO	PO_5	Al_2O_3	MgO	CO_2	SiO_3	HO	Summe
47,50	37,33	3,28	2,70	2,20	3,50	1,65	98,16.

Ytterspath. (Xenotim.)

Mittheilungen über das Vorkommen des Ytterspaths in den gangartigen Graniten des Norits auf Hitteröe machte Zschau (6). Die Krystalle sind meistens P, sehr regelmäfsig ausgebildet; sehr selten herrscht ∞ P vor; ∞ P ∞ zeigt sich nie. Spec. Gew. 4,45 bis 4,51. Gefunden wurden:

30,74 PO_5; 60,25 YO; 7,98 CeO; Spuren v. SiO_3 u. Fe.

Zschau (7) beschrieb auch eine Verwachsung von Malakon (P . ∞ P ∞) mit Ytterspath (P), mit gemeinsamer Hauptaxe und parallelen Axensystemen, von Hitteröe. Auch mit Apatit und Monazit verwachsen kommt der Malakon hier vor.

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 247. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 331; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 471. — (3) Mineral.-geognost. Reise nach dem Ural II, 59. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 888. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 354; J. pr. Chem. LXVI, 124. — (6) Jahrb. Miner. 1855, 513. — (7) Sill. Am. J. [2] XX, 273; Jahrb. Miner. 1855, 530.

Heddle (1) untersuchte ein ihm von Greg mitgetheiltes, aus zusammengehäuften kleinen Kugeln mit strahliger Structur bestehendes Mineral aus Cornwall (der Fundort ist nicht genauer bekannt). Etwas Quarz ist beigemengt; das spec. Gew. wurde = 4,25 gefunden; die Zusammensetzung : Phosphorochalcit. (Lunnit; Pseudomalachit.)

CuO	PO_5	HO	SiO_3	Summe
68,18	22,78	8,51	0,48	99,85

Boedecker (2) fand verschiedene Stückchen des Pseudomalachits von Rheinbreitenbach bald selenhaltig, bald selenfrei; das Selen ist in den ersteren nicht als Säure enthalten, und da das Mineral frei von Blei ist, vermuthet Boedecker, dafs das Selen darin als Selenkupfer eingesprengt sei.

Ueber Neubildung von Vivianit vgl. S. 404. Vivianit.

H. Struve (3) untersuchte den Vivianit von Kertsch. Für diesen hatte Segeth (4) die Formel 4 FeO, PO_5 + 8 HO aufgestellt; Rammelsberg (5) hatte später, nach Untersuchungen des Vivianits von Bodenmais und von New-Jersey, in welchen Mineralien er auch Eisenoxyd vorfand, die Formel 6 (3 FeO, PO_5 + 8 HO) + 3 Fe_2O_3, 2 PO_5 + 8 HO gegeben. Struve weist darauf hin, dafs man für den Vivianit nach seinem Isomorphismus mit der Kobaltblüthe auf die Formel 3 FeO, PO_5 + 8 HO schliefsen könne, dafs aber schon bei der Bildung des ersteren Minerals ein Theil des Eisenoxyduls sich höher oxydire und zu entscheiden sei, bis zu welchem Punkt und ob nach wechselnden Verhältnissen diese weitere Oxydation vor sich gehe. Er selbst fand für den Vivianit von Kertsch weiter vorgeschrittene Oxydation und höheres spec. Gew. (2,72),

(1) Phil. Mag. [4] X, 89; J. pr. Chem. LXVI, 471; Pharm. Centr. 1855, 540. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 356; J. pr. Chem. LXVI, 125. — (3) Petersb. Acad. Bull. XIV, 168; J. pr. Chem. LXVII, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 23; Instit. 1856, 322. — (4) J. pr. Chem. XX, 256. — (5) Pogg. Ann. XLVI, 410.

Vivianit. als Rammelsberg für den Vivianit von Bodenmais und New-Jersey (spec. Gew. des letzteren = 2,58) gefunden. Der von ihm untersuchte Vivianit — die theilweise Ausfüllungsmasse einer Versteinerung, einer grofsen Cardiumart — bildete eine dunkelbraune krystallinische Masse mit starkem Glanz und deutlichen Spaltungsrichtungen, war auch in dünnen Blättchen undurchsichtig und gab ein dunkelbraungrünes Pulver; die Analyse ergab:

Fe_2O_3	FeO	PO_5	HO*)	Summe
38,20	9,75	28,73	24,12	100,80

*) Davon entwichen bei 100° 12,63, bei 140 bis 150° 16,12, bei 240° 17,64 pC.

Struve stellt hiernach die Formel $(3\,FeO,\ PO_5 + 8\,HO) + 2\,(3\,Fe_2O_3,\ 2\,PO_5 + 13\,HO)$ auf.

(Eisenlasur.) H. Struve (1) untersuchte auch I hellblauen Eisenlasur von Kertsch (gleichfalls die Ausfüllung einer Versteinerung, einer Cardiumart, bildend), und II schmutzigblauen erdigen Eisenlasur von Bargusin am Baikalsee:

	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	PO_5	MgO	HO	Summe
I)	21,34	21,54	—	29,17	—	27,50	99,55
II)	33,11	13,75	Spur	19,79	7,37	26,10	100,12.

Sulfate. Bleivitriol. Kokscharow (2) hat an dem, die Flächen $\breve{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$. P. $\breve{P}2$. $2\breve{P}2$. $\bar{P}2$. $\frac{3}{4}\bar{P}\frac{3}{2}$. $\infty\breve{P}2$. $\infty\breve{P}4$ zeigenden Bleivitriol-Krystall vom Monte Poni in Sardinien, an welchem er früher (3) einzelne Winkel zur Ableitung des Axenverhältnisses bestimmte, noch mehrere andere Winkel gemessen und diese mit den aus dem früher abgeleiteten Axenverhältnifs sich berechnenden fast genau übereinstimmend (höchstens um 1 bis 1',5 abweichend) gefunden. Er knüpft hieran lehrreiche Bemerkungen über die Schwankungen in den Winkeln, die durch unvollkommene Ausbildung der Krystalle oder Zusammenwachsung von Krystallindividuen in etwas verschobener Stellung veranlafst sein können.

(1) Petersb. Acad. Bull. XIV, 171; J. pr. Chem. LXVII, 306; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 14; Instit. 1856, 322. — (2) Materialien zur Mineralogie Rufslands, II, 167. — (3) Jahresber. f. 1853, 842.

Nach J. L. Smith (1) findet sich Bleivitriol in prächtigen, bis zu 5½ Zoll langen und 1½ Zoll dicken, an beiden Enden ausgebildeten Krystallen in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien; von beobachteten Formen gab er an: $0P . \infty P . \breve{P}\infty$; $0P . \frac{1}{4}\bar{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . P . \infty P . \breve{P}2 . \breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$; $0P . \frac{1}{2}\bar{P}\infty . \frac{1}{4}\bar{P}\infty . \infty P . \breve{P}2 . 2\breve{P}4$; $0P . \frac{1}{4}\bar{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . \frac{3}{4}\bar{P}\frac{3}{2} . P . \infty P . \breve{P}2 . 2\breve{P}4 . \breve{P}\infty$; die Krystalle sind durchsichtig, manchmal mit Höhlungen erfüllt und milchweifs, manchmal durch Schwefelblei und Schwefelkupfer geschwärzt. Für farblose Krystalle fand Smith das spec. Gew. 6,35 und in zwei Analysen: Bleivitriol.

SO_3	PbO	SiO_2	Summe
26,78	73,31	0,20	100,29
26,61	73,22	—	99,83

W. Phillips (2) hatte ein in den Bleigruben von Dufton vorkommendes entzündliches Mineral als Supersulphuret of Lead beschrieben; Johnston (3) später dasselbe Mineral als Sulphuretted Sulphate of Lead, und darin als Gemengtheile 8,71 Schwefel und 90,38 schwefels. Bleioxyd angegeben. Letztere Angabe war mehrfach irrig, als auf ein Gemenge von Schwefel und Schwefelblei gehend, genommen worden, und Haidinger (4) hatte für das Mineral von Dufton, als ein solches Gemenge betrachtet, die Bezeichnung *Johnstonit* vorgeschlagen. Ein eben solches Bleierz, das durch Gehalt an freiem Schwefel leicht entzündlich ist, von Neu-Sinka bei Fogaras in Siebenbürgen, hat nach seinem Vorkommen Raph. Hofmann (5) beschrieben, und C. v. Hauer (6) fand darin 51,30 PbO, SO_3, 39,61 PbS und 8,70 (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren) S; in den verschiedenen Portionen ergab sich das Verhältnifs von (Johnstonit.)

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 244; J. pr. Chem. LXVI, 482; Pharm. Centr. 1855, 849. — (2) Element. Introd. to the Knowl. of Miner. (1823), 335. — (3) Second Report of the British Assoc. for the Advanc. of Science, 572. — (4) Handb. d. bestimm. Miner., 566. — (5) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 1. — (6) Daselbst, 8.

(Johnstonit.) Bleiglanz und freiem Schwefel ziemlich gleichförmig, der Gehalt an schwefels. Bleioxyd aber wechselnd. Haidinger (1) hat die Angaben über hierhergehörige Mineralvorkommen zusammengestellt, und bestätigt, dafs dies Mineral nur ein Gemenge, keine besondere Species ist; er betrachtet Bleiglanz als das Ursprüngliche, und die Bildung von schwefels. Bleioxyd und freiem Schwefel als eine spätere. — Ein eben solches Bleierz ist nach Nöggerath (2) früher auf dem Gange der Grube Victoria bei Müsen im Siegen'schen vorgekommen (vgl. auch S. 981).

Schwerspath. (Baryto-Cölestin.) Nach Sartorius von Waltershausen (3) findet sich im Dolomit des Binnenthals im Wallis Baryto-Cölestin, derb oder nesterweise oder in Drusen zierlicher rhombischer Krystalle P . ∞ P, weifsbläulich bis wasserhell, von Härte 3,5, spec. Gew. 3,977 und der Zusammensetzung:

87,792 BaO, SO_3; 9,070 SrO, SO_3; 0,685 SiO_3; 2,155 Al_2O_3 (Summe 99,702).

Cölestin. Ueber den Cölestin von Pschow unweit Ratibor hat von dem Borne (4) Mittheilungen gemacht. Die dortigen Krystalle zeigen $\infty \check{P} \infty$ (die eine Spaltungsrichtung). $\infty \bar{P} \infty . \check{P} \infty . m \check{P} \infty$ ($m > 1$), $\bar{P} \infty$ (die beiden anderen Spaltungsrichtungen). $\frac{1}{4} \bar{P} \infty . \infty \check{P} 2 . P . 0 P$ und mehrere untergeordnet auftretende secundäre Pyramiden.

Anhydrit. Kenngott (5) beobachtete an Anhydritkrystallen von Aussee in Steiermark, welche die Form $\infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . 0 P . P . 2 \bar{P} 2 . 3 \bar{P} 3$ zeigten, dafs die wie 0 P sich zeigenden rauhen Flächen durch das neben einander Auftreten zahlloser Spitzen von P gebildet sind, so dafs die Krystalle richtiger als Aggregate parallel gestellter Individuen $P . \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty$ (mit oder ohne $2 \bar{P} 2$ und $3 \bar{P} 3$) aufzufassen sind.

Aluminit. (Paraluminit.) Kenngott (6) kam durch neue Berechnung der bisher angestellten Analysen des Aluminits zu dem Resultat,

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 5. — (2) Jahrb. Miner. 1855, 808. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 134. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 454. — (5) Wien. Acad. Ber. XVI, 152. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 243.

die Zusammensetzung dieser Species sei im Allgemeinen m(6 HO, Al_2O_3) + 3 HO, SO_3, und das als Paraluminit bezeichnete Mineral, wie andere scheinbar abweichende Stücke, nur eine Abänderung des Aluminits. Aluminit. (Paraluminit.)

Kenngott (1) machte darauf aufmerksam, dafs mit dem echten Felsöbanyt (2) öfters ein davon anscheinend verschiedenes, qualitativ gleich zusammengesetztes kugeliges Mineral von Kapnik verwechselt wird. Felsöbanyt.

Tauriscit nennt Volger (3) an der Windgälle im Canton Uri, zusammen mit Krystallen von Alaun und gewöhnlichem (monoklinometrischem) Eisenvitriol vorkommende nadelförmige Krystalle, welchen er bei rhombischer, der des Bittersalzes entsprechender Form (er zählt die Flächen auf: $P . 2P . 2\check{P}2 . 2\bar{P}2 . \infty P . \infty\bar{P}\infty . \infty\check{P}\infty . \bar{P}\infty . \check{P}\infty . \infty\check{P}2$, und giebt polarische Hemiëdrie nach allen Arten von Axen an) die Zusammensetzung des gewöhnlichen Eisenvitriols beilegt (eine Analyse ist nicht mitgetheilt). Tauriscit.

E. Tobler (4) fand an einem, als Copiapit von Copiapo bezeichneten Mineral die von Hausmann dem Stypticit zugeschriebenen Eigenschaften und eine mit der von H. Rose für die strahlige Varietät der Copiapite angegebenen (2 [Fe_2O_3, 2 SO_3] + 21 HO) nahezu übereinstimmende Zusammensetzung; nämlich (nach Abzug von 1,3 pC. Unlöslichem auf 100 berechnet) 31,69 pC. Eisenoxyd, 31,49 Schwefelsäure und 36,82 Wasser (als Verlust). Stypticit.

Dem Stypticit in kleinen, meist undeutlichen und etwas grünlich blauen Krystallen aufsitzend wurde Kupfervitriol gefunden, welcher (nach Abzug von 1,0 Unlöslichem auf 100 berechnet) 30,77 pC. Kupferoxyd, 32,41 Schwefelsäure und 36,82 Wasser (als Verlust) ergab. Kupfervitriol.

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 177. — (2) Jahresber. f. 1854, 863. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 152. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 383; J. pr. Chem. LXVII, 317; Chem. Centr. 1856, 22.

Haarsalz; Federalaun. Bittersalz. Ueber die Zusammensetzung von Haarsalz oder Federalaun vgl. S. 857, über die von natürlichem Bittersalz S. 858.

Glaubersalz. Rivot (1) fand in derbem farblosem durchsichtigem Glaubersalz, welches in Guipuscoa in Spanien ein mächtiges Lager bilden soll :

HO	SO_3	NaO	KO	CaO	MgO	Summe
54,5	24,8	19,5	Spur	0,3	0,5	99,6

Carbonate. Weifsbleierz. Nach J. L. Smith (2) kommt Weifsbleierz in grofsen durchsichtigen Krystallen (bis zu 1 Zoll Länge und ½ Zoll Dicke; die Zwillingskrystalle oft bis zu 2 Zoll breit) in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, vor; er fand dafür 6,60 spec. Gew., und 16,38 pC. CO_2 und 83,76 PbO.

Arragonit. Volger (3) hat für die Formen des Arragonits und des Kalkspaths den Zusammenhang nachzuweisen gesucht.

Jenzsch (4) fand in weifsem dünnstängelichem Arragonit von unbekanntem Fundort :

CO_2	SO_3	PO_5	Fl	CaO	SrO	MgO	KO	NaO	HO
40,79	0,51	0,57	?	54,58	0,19	0,28	0,43	0,34	2,26

und berechnet danach, dafs mehr basische als saure Bestandtheile gefunden wurden, und aus dem Ueberschufs der ersteren auf den Gehalt an Fluorcalcium schliefsend :

CaO,CO_2	SrO,CO_2	MgO,CO_2	KO,CO_2	NaO,CO_2	CaFl	$3CaO,PO_5$	CaO,SO_3	HO
91,17	0,27	0,48	0,62	0,59	3,27	1,24	0,86	2,26

Auch in einem ähnlichen Arragonit von Volterra fand er etwas Fluor, Phosphorsäure und Schwefelsäure, Fluor auch in den Arragoniten von mehreren anderen Fundorten.

(1) Ann. min. [5] VI, 558. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 245; J. pr. Chem. LXVI, 433; Pharm. Centr. 1855, 849. — (3) Arragonit und Calcit. Eine Lösung des ältesten Widerspruches in der Krystallographie nebst Untersuchungen über den Asterismus der Krystalle. Zürich 1855. — (4) Pogg. Ann. XCVI, 145; J. pr. Chem. LXVI, 472; Jahrb. Miner. 1856, 44.

Ferner fand Jenzsch Fluor in dem zinkhaltigen, das Rothzinkerz begleitenden Kalkspath von New-Jersey, für welchen er das spec. Gew. = 2,810 bis 2,817, die Härte 3,5, den Endkantenwinkel des Spaltungsrhomboëders = 104° 57,5′ bestimmte. Die Analyse desselben ergab ihm : Kalkspath.

ZnO	FeO	MgO	MnO	CaO	HO	SO_3	CO_2	Fl
0,38	0,38	0,92	6,83	46,75	0,32	Spur	40,77	?

und er berechnet, auf gleichen Grund wie bei dem Arragonit :

ZnO, CO_2	FeO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	CaO, CO_2	CaFl	HO	SO_3
0,58	0,60	1,94	11,09	79,96	5,85	0,32	Spur

Fluor fand er noch in Kalkspath von mehreren anderen Fundorten.

J. L. Smith (1) beschrieb den Kalkspath von der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien. Wir erwähnen nur zweier besonderer Vorkommen : Prismatische Kryställchen sind manchmal zu einer doppelten, um Eine Axe gewundenen Spirale an einander geordnet; andere Krystalle zeigen im Innern ein Scalenoëder, dessen Spitze einen kleinen rhomboëdrisch gestellten Flufsspathwürfel trägt, und darüber gewachsen ist ein Prisma ∞ R mit einem Rhomboëder, in dessen Gipfel der Flufsspath sichtbar ist.

Kenngott (2) beschrieb Kalkspathzwillinge vom wilden Anger am Salzberge bei Hall in Tyrol, an welchen die Zusammensetzungsfläche 0 R ist und wo die Individuen Endstücke von spitzen Rhomboëdern sind, so dafs die Zwillinge das Ansehen spitzer trigonaler Pyramiden haben.

Glocker (3) beschrieb Bitterspath I von Lettowitz, grofsblättrig, gelblich, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend; II von Wermsdorf zwischen Wiesenberg und Zöbtau in Mähren. Die Analysen (I von Fiedler, II von Grimm ausgeführt) ergaben : Bitterspath. Ankerit u. a.

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 251; J. pr. Chem. LXVI, 437. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 175. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 98.

I)	54,21 CaO, CO_2;	39,55 MgO, CO_2;	6,13 FeO, CO_2	(Summe 99,89)
II)	53,25 „ „	38,84 „ „	5,33 „ „ ; 1,01 HO	(„ „ 98,43)

Bitterspath. Ankerit u. a.

Ettling (1) fand I in fleischfarbigem, nur in dünnen Blättchen durchscheinendem Bitterspath (Breithaupt's Perlspath) vom Seegen Gottes und Herzog August bei Freiberg (Winkel des Spaltungsrhomboëders 106° 23'; spec. Gew. 2,830); II in stark durchscheinendem, graulich weifsem, auf den etwas gekrümmten Theilungsflächen perlmutterglänzendem Tautoklin (Breithaupt's) von der Grube Bescheert-Glück bei Freiberg (Winkel des Spaltungsrhomboëders 106° 14'; spec. Gew. 2,961); III in Braunspath von Belnhausen bei Gladenbach in Oberhessen (Winkel des Spaltungsrhomboëders 106° 6'; spec. Gew. 3,008; enthält manchmal Nadeln von Haarkies) :

	CO_2	CaO	MgO	MnO	FeO	Unlösl.	Summe
I)	46,47	29,79	19,12	3,23	1,83	0,20	100,14
II)	45,75	27,48	15,85	1,29	9,25	—	99,62
III)	44,60	28,70	13,01	—	13,50	—	99,81.

C. T. Jackson (2) fand in zwei Stücken Ankerit von den Acadian-Eisenwerken bei Londonderry in Neuschottland :

FeO, CO_2	MnO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	Summe
23,45	0,80	44,80	30,80	0,10	99,95
20,30		49,20	30,20	—	99,70.

Mesitinspath. (Pistomesit.)

Ettling (3) fand in krummflächig spaltbarem, gelblichgrauem und glasglänzendem Mesitinspath (Breithaupt's Pistomesit) vom Thurnberge bei Flachau in Salzburg (spec. Gew. 3,427) :

44,57 CO_2; 33,15 FeO; 22,29 MgO (Summe 100,01),

10 Aeq. FeO, CO_2 auf 12 Aeq. MgO, CO_2 entsprechend.

Magnesit.

Foetterle (4) beschrieb das Vorkommen von Mag-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 204 f. — (2) Aus Proc. Bost. Soc. N. H. V, 246 in Sill. Am. J. [2] XXI, 195. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 208. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1223. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 68; Jahrb. Miner. 1856, 44.

nesit in dem Tragöss-Thale in der Nähe von Bruck an der Mur in Steiermark. Nach Zepharovich ist der Winkel des Spaltungsrhomboëders = 107°16′, das spec. Gew. im Mittel = 3,033, die Härte = 4,5; die Zusammensetzung wurde von C. v. Hauer schon früher (1) mitgetheilt. Magnesit.

In dem Sphärosiderit vom Abhange des Venusberges über Poppelsdorf bei Bonn fand Boedecker (2) etwas Vanadin und Titan. Eisenspath.

Der s. g. Herrerit von Albarradon in Mexico ist nach Genth (3) kupferhaltiger Zinkspath. Genth fand darin : Zinkspath (Herrerit).

60,76 ZnO; 2,20 CuO; 0,93 MnO; 0,14 MgO; 0,83 CaO
oder 93,74 ZnO, CO_2; 3,42 CuO, CO_2; 1,50 MnO, CO_2; 0,29 MgO, CO_2; 1,48 CaO, CO_2.

Malachit kommt nach J. L. Smith (4) in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, in hellgrünen faserig-krystallinischen Massen, von 4,06 spec. Gew., vor, mit der Zusammensetzung : Malachit.

19,09 CO_2; 71,46 CuO; 9,02 HO; 0,12 Fe_2O_3 (Summe 99,69).

In schönen Krystallen von Kupferlasur von demselben Fundort (spec. Gew. 3,88) fand Smith : Kupferlasur.

24,98 CO_2; 69,41 CuO; 5,84 HO (Summe 100,23).

Nepaulit nennt Puddington (5) ein in der Gegend von Kathmandoo (Nepaul) in dünnen Adern in Quarz vorkommendes dichtes, unkrystallinisches, feinkörniges, undurchsichtiges, schwarzes Mineral von Härte 5 bis 6 und spec. Gew. 4,5, welches vor dem Löthrohr schmelze und neben einer Spur Silber enthalte : 1,60 pC. Schwefel, 3,60 Kieselsäure, 34,80 kohlens. Wismuthoxyd (?), 22,96 kohlens. Kupferoxyd, 25,62 kohlens. Eisenoxydul, 9,40 Ceroxyd und 2,80 Lanthan (?) (Summe 100,78). Nepaulit.

(1) Jahresber. f. 1854, 865. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 355; J. pr. Chem. LXVI, 190. — (3) Aus d. Proc. Amer. Acad. Nat. Sc. VII, 232 in Sill. Am. J. [2] XX, 118; J. pr. Chem. LXVI, 475. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 249; J. pr. Chem. LXVI, 485. — (5) Aus d. Journ. of the Asiat. Soc. of Bengal, 1854, 170 in der Zeitschr. f. d. gesammt. Naturwissensch. V, 66.

Fluoride; Chloride; Bromide. Flufsspath.

In farblosem Flufsspath von der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, (spec. Gew. 3,15) fand J. L. Smith (1) 48,29 Fluor, 50,81 Calcium nebst einer Spur von phosphors. Kalk.

Tamnau (2) beschrieb Kystallgruppirungen des Flufsspaths, Octaëder, Triakisoctaëder und Hexakisoctaëder von Schlackenwalde, welche aus einzelnen kleinen Würfeln zusammengesetzt sind.

Kryolith.

Darüber, dafs Kryolith in grofsen Massen (unter dem Namen Mineralsoda, um mit Aetzkalk auf Seifensiederlauge verarbeitet zu werden) aus Grönland nach Europa gebracht wird, hat H. Rose (3) Mittheilungen gemacht. Derselbe (4) veröffentlichte Nachrichten, wonach dieses Mineral in Evigtok im Arksut-Fjord in West-Grönland in einem 80 Fufs mächtigen Lager, das jetzt bergmännisch ausgebeutet wird, vorkommt, und dafs hier das Mineral nur an der Oberfläche weifs vorkommt, in zunehmender Tiefe aber eine immer dunklere, fast schwarze Farbe zeigt, die indefs schon bei sehr schwachem Erhitzen verschwindet. Dieselben Nachrichten theilte auch J. W. Tayler (5) mit, und, dafs das Lager bei 80 Fufs Dicke sich 300 Fufs lang erstrecke.

Steinsalz.

Das spec. Gew. von durchsichtigem spaltbarem Steinsalz fand T. S. Hunt (6) = 2,135.

Marcylit.

Marcylit nennt C. U. Shepard (7) ein wie Schwarzkupfer aussehendes Mineral von dem südlichen Theil des Red River in der Nähe der Witchitaberge, welches die Härte 3 und das spec. Gew. 4,0 bis 4,1 hat, in der Lichtflamme schmilzt und sie blau und grün färbt, auf Kohle

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 251; J. pr. Chem. LXVI, 437. — (2) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. VII, 8; Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VI, 99. — (3) In der S. 350 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. XCVIII, 511. — (5) Phil. Mag. [4] XI, 551. — (6) Sill. Am. J. [2] XIX, 417. — (7) Aus Marcy's Expl. Red River (Washington 1854), 185 in Sill. Am. J. [2] XXI, 206.

Chlorkupfer ausgiebt und zuletzt reines Kupfer hinterläfst, und gepulvert sich in Ammoniak fast vollständig löst. Es enthalte 54,30 pC. Kupfer, 36,20 Chlor und Sauerstoff, 9,50 Wasser. Mareylit.

G. Rose (1) machte Mittheilungen über Bromsilber aus Mexico, welches nach Stahlknecht's Angabe zu Parilla, in der Mitte zwischen Durango und Somburete, vorkommt. Es bildet eine krystallinische Rinde auf gelbem oder braunem Thon oder erdigem Brauneisenstein. Die kleinen Krystalle sind als $\infty O \infty . O$ oft deutlich zu erkennen; sie sind licht-spargelgrün, diamantglänzend, geschmeidig, von der Härte des Chlorsilbers. Nach H. Rose ist darin auch etwas Chlor enthalten. Bromsilber.

Auf Pseudomorphosenbildung Bezügliches findet sich in der unten (2) angezeigten Schrift Volger's. Pseudomorphosen im Allgemeinen.

Alb. Müller (3) beschrieb einige Pseudomorphosen vom Teufelsgrund im Münsterthal im Breisgau, namentlich von körnigem Quarz nach Schwerspath, von körnigem Quarz und Strahlkies nach Schwerspath, von Flufsspath nach Schwerspath, von Blende nach Kalkspath, von Braunspath nach Kalkspath, von Flufsspath nach Kalkspath, von Quarz nach Kalkspath oder Bitterspath, und von Blende nach Bitterspath.

Breithaupt beschrieb (4) eine Pseudomorphose eines Rothzinkerz-ähnlichen Minerals nach Blende, von Schneeberg; ferner (5) Pseudomorphosen von Braunspath (Tautoklin) nach Kalkspathformen, von verschiedenen Fundorten; und (6) eigenthümliche Pseudomorphosen von Quarz nach

(1) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. V, 9 in Jahrb. Miner. 1856, 185. — (2) Die Entwickelungsgeschichte der Mineralien der Talkglimmer-Familie und ihrer Verwandten, sowie der durch dieselben bedingten petrographischen und geognostischen Verhältnisse; Zürich 1855. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 411. — (4) Aus d. Berg- und Hüttenm. Zeitung 1853, Nr. 23, 371 in Jahrb. Miner. 1855, 841. — (5) Aus d. Berg- und Hüttenm. Zeitung 1853, Nr. 23, 372 in Jahrb. Miner. 1855, 842. — (6) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1855, Nr. 41, 335 in Jahrb. Miner.

Pseudomorphosen im Allgemeinen.

einem in rhombischen Tafeln krystallisirten, nicht näher bestimmbaren Mineral aus der Gegend von Freiberg.

Müller (1) beschrieb Pseudomorphosen von Braunspath nach Kalkspath und von Kupferkies nach Magnetkies, aus der Gegend von Freiberg.

Kleszczynski (2) beschrieb die bei Przibram vorkommenden Mineralien und Pseudomorphosen, unter letzteren namentlich Schwefelkies nach Schwerspath, Schwerspath nach Kalkspath, Quarz nach Schwerspath, Quarz nach Kalkspath, Braunspath nach Kalkspath, Braunspath nach Schwerspath, Rotheisenstein nach Weifsbleierz, Bleiglanz nach Kalkspath, Bleiglanz nach Weifsbleierz, Silberglanz nach Gediegen-Silber, Brauneisenstein nach Kalkspath, Nadeleisenerz nach Schwerspath, Kalkspath nach Schwerspath, Schwefelkies und Sprödglaserz nach Polybasit, und Schwefelkies nach Bleiglanz.

Glocker (3) theilte, nach Beobachtungen in Mähren und Schlesien, seine Erfahrungen über Umwandlungen von Eisenerzen mit, namentlich über die Umwandlung von Magneteisenstein in Eisenglanz und Rotheisenerz, den Uebergang von Eisenglanz in Rotheisenerz, die Umwandlung von Rotheisenerz in Brauneisenstein und von Brauneisenstein in Rotheisenerz, die Umwandlung von Eisenspath in Brauneisenstein, die Umwandlung von Schwefelkies und Speerkies in Brauneisenstein, und die Umwandlung von Schwefelkies in Rotheisenerz. — Glocker beschrieb ferner (4) einen eigenthümlichen Zustand von Magneteisen (weiche Massen von sehr feinkörnigem Magneteisen finden sich in der Georgigrube bei Sternberg in Mähren) und dessen Veränderung nach Entfernung von seiner Lagerstätte.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung Nr. 35, 287 in Jahrb. Miner. 1855, 69. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft. 46. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 262. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VI, 357.

F. Sandberger (1) beschrieb eine Umwandlung von Disthen in Pyrophyllit; das Stück stammt aus Villa rica in Brasilien. Pseudomorphosen im Allgemeinen.

Ueber die Pseudomorphosen von Weissigit nach Laumontit vergl. S. 947.

G. Bischof (2) machte Mittheilungen über die Zersetzung der alkalischen Silicate durch Eisenoxydhydrat; er fand, dafs Eisenoxydhydrat wässeriges kiesels. Natron zersetzt und kiesels. Natron gebildet wird. Bei stetem Auftropfen von Gewässern, welche saures kohlens. Eisenoxydul enthalten, auf Mineralien, die alkalische Silicate enthalten, kann das aus dem Carbonat entstandene Eisenoxydhydrat die Kieselsäure der alkalischen Silicate ergreifen und an deren Stelle Eisenoxydsilicate treten lassen, während die aus dem Eisencarbonat frei gewordene Kohlensäure sich mit den Alkalien verbindet und die kohlens. Alkalien fortgeführt werden. Bischof nimmt eine solche Einwirkung an bei der Bildung von Glimmerarten aus Feldspath, die er untersuchte (3). I ist veränderter Feldspath von Warmsteinach im Fichtelgebirge und II aus demselben hervorgegangener Glimmer. III ist umgewandelter Feldspath aus der Gegend von Finbo in Schweden; Blum hatte die umgewandelte Masse als ein Gemenge von Speckstein, Quarz und Glimmer beschrieben, Bischof betrachtet sie als einen pseudomorphen Glimmer. (III *a* ist die ganze Analyse, III *b* die mittelst Flufssäure erhaltenen Bestimmungen; von allen Substanzen lag zu wenig Material vor, als dafs vollständige Analysen hätten ausgeführt werden können; die eingeklammerten Zahlen sind aus der Differenz bestimmt.) Bildung von Glimmer aus andern Mineralien.

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)		(67,95)	12,76	2,09	—	—	—	16,66		0,54	100,00
II)		(60,51)	25,00	7,77	—	—	Spur	3,92	0,15	2,65	100,00
III	*a*	55,18	19,87	13,30	Spur	1,18	0,17	5,87	1,35	0,31	97,28
	b		19,82	13,29				5,87	1,35		

(1) Jahrb. Miner. 1855, 315. — (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinlande, 12. Jahrg., 308. — (3) Daselbst, 318.

Bildung von Glimmer aus andern Mineralien.

Nach Bischof ist bei der Umwandlung des Feldspaths in Glimmer Kieselsäure und ein Theil der Alkalien ausgeschieden und dagegen Thonerde und Eisenoxyd aufgenommen worden; bei I und III sei es kaum zu bezweifeln, dafs derjenige Theil des Feldspaths, welcher im zersetzten Zustand noch vorhanden war, die Thonerde dem anderen in Glimmer umgewandelten Theil geliefert habe. Die Aufnahme des Eisenoxyds erkläre sich aus der vorher besprochenen Zersetzung alkalischer Silicate durch Eisenoxydhydrat.

Kjerulf (1) suchte für die Erklärung der Bildung des Kaliglimmers nach Feldspath im Granit von Hirschberg durch einige Analysen beizutragen. Er analysirte I umgewandelte Krystalle, wie sie Feldspath, Glimmer und Quarz enthaltend vorkommen, II den durch Schlämmen möglichst für sich erhaltenen silberweifsen Glimmer, III die bei dem Schlämmen zurückgebliebenen rothen anscheinend unveränderten Feldspathstücke, und IV das durch wiederholtes Schlämmen vom Glimmer möglichst (doch nicht ganz) befreite feinere Feldspathpulver.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	Fl	Glühverlust
I)	62,082	23,076	2,330	0,899	8,914			2,699
II)	51,732	28,755	5,372	0,620	8,282	2,136	0,831	—
III)	70,819	17,369	0,658	0,350	8,893	1,911	—	—
IV)	61,313	23,025	7,330	1,479	4,674	2,179	—	—

Ueber die Bildung von Glimmer vgl. S. 956 und S. 977; über die aus Augit vgl. S. 926 u. 948.

Umwandlung des Andalusits.

Roth (2) beschrieb einen Andalusitkrystall von Lisenz in Tyrol, welcher auf seiner Oberfläche und im Innern grofse Blätter von weifsem Glimmer (I) zeigte und im Uebrigen ganz in grauen (durch Glühen gelblich-weifsen) Disthen (II; spec. Gew. 3,401) umgewandelt war. Die Analysen ergaben :

(1) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 190; Jahrb. Miner. 1856, 38. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 15; Jahrb. Miner. 1856, 37.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Alkalien
I)	44,71	4,12	35,29	0,98	0,39	5,69	8,82 *)
II)	36,74	2,80 **)	59,65	—	0,49	—	—

Umwandlung des Andalusits.

*) aus dem Verlust. — **) manganhaltig.

Roth erklärt die Bildung des Glimmers durch Einwirkung von aus Feldspath ausgelaugtem saurem kiesels. Kali.

Umwandlung des Labradors.

A. Dollfus (1) erhielt bei der Analyse eines von F. Sandberger im Schalstein von Balduinstein in Nassau gefundenen, in Zersetzung begriffenen Labradorkrystalls :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	HO	Summe
52,974	25,439	3,708	9,858	2,118	4,610	1,397	100,000.

Umwandlung der Hornblende.

C. v. Hauer (2) fand in umgewandelten Hornblendekrystallen von Wolfsberg bei Tschernoschin in Böhmen :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
43,27	15,46	17,00	9,93	11,06	1,85	98,57.

Umwandlung des Bleiglanzes.

Th. Richter (3) beschrieb ein eigenthümliches Zersetzungsproduct des Bleiglanzes, aus der Grube Estrella in der Sierra Almagrera in Spanien. Die untersuchten Stücke bestanden aus einer mit Bleiglanz innig verwachsenen derben, wenig glänzenden, graulich schwarzen Masse, welche im Mittel 60,8 pC. Chlorblei, 26,0 Schwefelblei, 2,5 Schwefelmetalle von Eisen, Kupfer, Antimon und Silber, und 10 freien Schwefel enthielt. K. C. v. Leonhard (4) bemerkt, dafs auch der Bleiglanz vom Willibald im Revier Meschede im Siegen'schen Schwefel auf der Absonderungsfläche zeigt (vgl. auch S. 969 f.).

Arragonit nach Gyps. (Schaumkalk.)

G. Rose (5) zeigte, dafs die Pseudomorphosen aus Schaumkalk nach Gyps von Wiederstädt im Mansfeld'schen den kohlens. Kalk als Arragonit, und nicht wie bisher an-

(1) J. pr. Chem. LXV, 211; Pharm. Centr. 1855, 552. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 155. — (3) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1855, 223 in Jahrb. Miner. 1856, 435. — (4) Jahrb. Miner. 1856, 436. — (5) Pogg. Ann. XCVII, 161; Berl. Acad. Ber. 1855, 707; J. pr. Chem. LXVII, 303; Chem. Centr. 1856, 150; Instit. 1856, 194.

Arragonit nach Gyps. (Schaumkalk.)

genommen als Kalkspath enthalten (das spec. Gew. dieses Schaumkalks fand Rose = 2,98 bis 2,99, dem des Arragonits entsprechend; nach dem Glühen aber = 2,72, wie das des Kalkspaths); diese Pseudomorphosen enthalten Krystallindividuen, die eine unter sich parallele und zu dem ursprünglichen Gypskrystall ganz bestimmte Lage haben. Er bespricht weiter das Vorkommen des Schaumkalks an anderen Localitäten und hebt hervor, wie der Beweis, dafs der Schaumkalk eine Pseudomorphose des Arragonits nach Gyps sei, das erste bekannte Beispiel aufstellt, dafs der Arragonit pseudomorph vorkommen kann.

Serpentin nach Hornblende und Augit.

Die Serpentinkrystalle von Easton in Pennsylvanien waren von G. Rose (1) für Pseudomorphosen nach Hornblende und Augit erklärt worden, und namentlich die Uebereinstimmung mit Augitformen hatte sich dabei genügend ergeben. Später waren diese Serpentinkrystalle, hauptsächlich wegen Verschiedenheiten in den Winkeln der hornblendeförmigen Serpentinkrystalle und denen von eigentlichen Hornblendekrystallen, als ursprüngliche betrachtet worden (2). Diese Verschiedenheiten fand aber Dana (3) nicht bestätigt, welcher an solchen hornblendeförmigen Serpentinkrystallen von Easton P : P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 148° 15′ bis 148° 30′, und die Neigung der klinodiagonalen Endkante von P zu ∞ P ∞ (einer unebenen zugerundeten Fläche) = 104½° bis 105° fand (bei Hornblende sind die entsprechenden Winkel 148° 30′ und 106°). Dana betrachtet deshalb diese Krystalle allerdings als Pseudomorphosen und bemerkt noch, dafs nach Swift's (von welchem er die Krystalle erhielt) Beobachtung bei Easton auch unveränderte Hornblende- und Augitkrystalle von ähnlichen Formen, wie die am Serpentin sich findenden, vorkommen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 802 f. 823. 846. — (2) Jahresber. f. 1854, 871. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 368.

Serpentin nach Diopsid.

Kenngott (1) beschrieb eine dem Serpentin ähnliche Pseudomorphose des Diopsids, wahrscheinlich aus dem Piemontesischen.

Prosopit.

Bezüglich des Minerals, welches von Scheerer (2) als das Ursprüngliche für die Specksteinpseudomorphosen von Altenberg erklärt und als Prosopit bezeichnet wurde, haben G. J. Brush (3) und Dana (4) einige Angaben gemacht. Brush fand die Eigenschaften der s. g. Prosopitkrystalle sehr wechselnd. Die Krystalle waren hellviolett und durchsichtig bis weiſs und undurchsichtig, die Härte schwankend zwischen 4 und 1. Die violetten Krystalle erwiesen sich als Fluſsspath, die weicheren bestanden mehr oder weniger aus einem wasserhaltigen Thonerdesilicat. Dana fand die Krystalle, bei äuſserlich rhombischer Form (welche durch parallelflächige Hemiëdrie der auftretenden Pyramiden einen monoklinometrischen Habitus zeigt) (5), aus Fluſsspath bestehend, dessen Spaltungsrichtungen parallel die Krystalle theilbar waren; ein Krystall zeigte sich an dem einen Ende aus violettem Fluſsspath, an dem anderen aus weiſsem Kaolin bestehend.

Organoïde. Honigstein.

Dauber (6) fand an ausgewählten Krystallen des Honigsteins von Artern P : P in den Endkanten = 118° 17′ bis 118° 6′, als den wahrscheinlichsten Werth 118° 14′, woraus das Axenverhältniſs = 1,3400 : 1 folgt.

Scheererit.

Kenngott (7) konnte an, auf holzartiger Braunkohle von Uznach in der Schweiz aufgewachsenem Scheererit die

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 161. — (2) Jahresber. f. 1853, 858 f. — (3) Sill. Am. J. [2] XX, 273; J. pr. Chem. LXVI, 478. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 274. — (5) Dana deutet die Flächen, von Scheerer abweichend, als $\infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . 2 P . 2 \breve{P} 3 . 2 \mathring{P} \infty$; im brachydiagonalen Hauptschnitt fand er $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 74°30'$, $2 P : 2 P = 131$ bis $134°$, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty = 118°15'$, und in diesem Hauptschnitt ist durch die angegebene Hemiëdrie der Krystall auf derselben Seite oben anders ausgebildet, als unten. Dana findet die Form des Prosopits der des Datoliths vergleichbar (vgl. Jahresber. f. 1853, 859). — (6) Pogg. Ann. XCIV, 410. — (7) Wien. Acad. Ber. XIV, 271.

Scheererit. Krystallform erkennen. Sie ist monoklinometrisch; die beobachteten Flächen waren (∞ P ∞) (durch das Vorherrschen dieser Flächen sind die Krystalle dünn-tafelförmig). ∞ P . — P . + P ∞; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist Kante von ∞ P : Kante von — P = 123½°, Kante von — P zu + P ∞ = 135°, + P ∞ : Kante von ∞ P = 101½°. — Auf Braunkohle, angeblich vom gleichen Fundort, beobachtete Kenngott auch ein wachsglänzendes, honiggelbes, durchsichtiges, sprödes, amorphes, vom Scheererit verschiedenes Harz.

Branchit. Ueber den Branchit hat Savi (1) Mittheilungen in geologischer Beziehung gemacht, und Piria (2) die Zusammensetzung desselben ermittelt. Letzterer fand bezüglich der physikalischen Eigenschaften die früheren Angaben bestätigt (das spec. Gew. bestimmte er = 1,0442 bei 18°), und die Zusammensetzung der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz fand er dem Aequivalentverhältnifs C_6H_8 entsprechend (gefunden 87,0 pC. C und 13,4 H).

Scleretinit. Pyroretin. J. W. Mallet (3) hält das als Pyroretin (4) bezeichnete Erdharz mit dem von ihm als Scleretinit (5) beschriebenen für identisch.

Jaulingit. Jaulingit nennt Zepharovich (6) ein fossiles Harz aus der Jauling nächst St. Veit an der Triesting in Nieder-Oesterreich, wo es in Lignit-Stämmen vorkommt. Es bildet knollige Massen, ist auf den frischen amorphen Parthieen lebhaft hyacinthroth, zeigt fettglänzende flachmuschelige Bruchflächen, ist in sehr dünnen Splittern durchsichtig, giebt gelbes Pulver, ist spröde; die Härte fällt zwischen die des Kalkspaths und die des Gypses, das spec. Gew. ist 1,098 bis 1,104. Nach Ragsky besteht es aus einem in Schwefelkohlenstoff löslichen Theil (dieser ist braungelb, spröde, bei 50° klebrig und weich, bei 70° zäheflüssig, löst

(1) Cimento I, 342. — (2) Cimento I, 346. — (3) Sill. Am. J. [2] XXI, 210. — (4) Jahresber. f. 1854, 877. — (5) Jahresber. f. 1852, 903. — (6) Wien. Acad. Ber. XVI, 366; Jahrb. Miner. 1855, 819.

sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Alkalien, und ergab 78,0 pC. C und 10,1 H) und einem aus dem Rückstand durch Aether ausziehbaren Theil (dieser ist braungelb, spröde, erweicht bei 135°, wird bei 160° zäheflüssig, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, nicht in kochendem kohlens. Kali, wohl aber in warmem Aetzkali, und ergab 70,9 pC. C und 7,9 H). Jaulingit.



Chemische Geologie.

Allgemeines. Spaltungsrichtungen der Gesteine.

Laugel (1) machte Mittheilungen über die Absonderungsrichtungen, welche man, unabhängig von der gewöhnlichen Schichtung, in manchen Gesteinen beobachtet und die er als Spaltungsrichtungen der Felsarten bezeichnet. Er suchte ihre Bildung und Anordnung als Resultat der Elasticitätskräfte abzuleiten, welche in dem Innern der Erdkruste in Folge des Gewichts derselben und des auf sie einwirkenden Drucks zur Wirkung kommen.

Bildung der Erzgänge.

Forchhammer (2) hat, im Anschlufs an seine früheren Versuche (3) über die Einwirkung des Chlornatriums auf Mineralsubstanzen, weitere Mittheilungen über den Einflufs dieses Salzes auf die Bildung von Mineralien gemacht. Er untersuchte, welche Substanzen nach dem Schmelzen des Chlornatriums mit Gesteinen von dem ersteren aufgenommen werden, und zwar erstreckten sich seine Versuche von plutonischen Gesteinen auf Diorite, Granite, Porphyre, Basalt, Trapp; von metamorphischen Gesteinen auf Gneufs, Glimmerschiefer; von älteren neptunischen Bildungen auf

(1) Compt. rend. XL, 182; Instit. 1855, 26; Bull. géol. [2] XII, 868. — (2) Pogg. Ann. XCV, 60; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 423 (vgl. W. Knop's Bemerkungen am letzteren Orte). — (3) Jahresber. f. 1854, 824.

Bildung der Erzgänge.

Dachschiefer, Tafelschiefer; von neueren Bildungen auf Geschiebethon, Gartenerde, Geschiebemergel, Marscherde, Thone und Pflanzenaschen. Folgende Metalle wurden durch Chlornatrium aus den verschiedenen Gestein- und Erdarten ausgezogen : Gold (sehr zweifelhaft), Silber, Kupfer, Blei, Wismuth, Kobalt, Nickel, Zink, Eisen (in grofser Menge), Mangan (nächst Eisen am häufigsten). — Wir führen von Forchhammer's weiteren Untersuchungen hier nur die von ihm als die hauptsächlichsten bezeichneten Resultate an : 1) dafs die Gesteine ursprünglich aufser dem Eisen und Mangan regelmäfsig verschiedene andere Metalle eingemengt enthalten; 2) dafs diese Metalle in den Gesteinen als kieselsaure Verbindungen zugegen sind; 3) dafs die Bestandtheile der für Erzgänge characteristischen Ganggesteine, Quarz, Kalkspath, Flufsspath und Schwerspath, sich alle in den Gebirgsarten vertheilt vorfinden; 4) dafs die in den Gesteinarten verschiedener Länder vorkommenden Metalle dieselben sind, welche in diesen Ländern auf den eigenthümlichen Metalllagerstätten vorkommen; 5) dafs die metallhaltenden Gestein- und Erdarten, wenn sie mit Chlornatrium geschmolzen oder auch nur damit erhitzt werden, durch Umtausch der Bestandtheile in Wasser auflösliche Chloride bilden, in denen die mehrsten Metalle, selbst das Silber, dessen Chlorid in Chlornatriumlösung gelöst wird, vorkommen; 6) dafs bei Schmelzversuchen der Gesteine mit Chlornatrium die flüchtigen Chloride durch Verflüchtigung verschwinden, dafs aber ihre Gegenwart in den Gesteinen und daraus gebildeten Erdarten durch Schmelzen derselben mit Chlornatrium, schwefels. Kali und Kohle bewiesen werden kann, indem die Schwefelverbindungen dieser Metalle in der Auflösung des Schwefelalkali's zugegen sind; 7) dafs die Pflanzen neben den anderen, im Boden vorkommenden häufigeren Bestandtheilen auch die Metalle mit bestimmter Auswahl anziehen, und dafs die Metalle, die auf diese Weise in den Pflanzenaschen nachgewiesen sind, aufser Eisen und Mangan, Kupfer,

Bildung der Erzgänge. Blei, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink sind, sowie dafs dieselben Pflanzen auch Baryt enthalten. — Forchhammer betrachtet es als hiernach kaum mehr einem Zweifel unterworfen, dafs die Ausfüllungen der gewöhnlichen Metallgänge aus dem Nebengestein der Gänge herrühren können und höchst wahrscheinlich herrühren, und er geht darauf ein, in den Hauptzügen die chemischen Verhältnisse zu erörtern, unter welchen die Metalle und Gangarten aus den Nebengesteinen ausgezogen und als Erze auf den Gängen abgesetzt werden können.

Alb. Müller (1) besprach die Entstehung der Eisen- und Manganerze im Jura. — Gutberlet (2) machte Mittheilungen über die Bildung von Sphärosiderit und Bohnerz in basaltischen Gesteinen; ferner (3) über die Zeitfolge der höheren Oxydation des Mangan- und des Eisenoxyduls (dafs sich ersteres in seinen kohlens. Verbindungen früher und leichter höher oxydire, als letzteres), und ihre geologische Bedeutung. — Wir müssen auf die Abhandlungen verweisen.

Vergl. auch die S. 977 ff. besprochenen Umwandlungen von Gesteinsbestandtheilen.

Bildung der Quarzgänge. Quarzgänge (von gemeinem Quarz und Amethyst) als Wasserbildung, im Bohnerze am rothen Berge bei Lettowitz in Mähren, beschrieb Glocker (4).

Gesteinsumbildung. Carius (5) hat als einen Beitrag zur Erkenntnifs der metamorphischen Umbildungen Analysen von Gesteinen des Thonschieferdistrictes im Voigtlande und Neustädter Kreis (Königreich Sachsen) ausgeführt. Dieses Thonschiefergebiet wird durch zwei nicht sehr bedeutende Granitablagerungen durchbrochen, in deren Nachbarschaft der Thon-

(1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel 1854, 98 in Jahrb. Miner. 1855, 856. — (2) Jahrb. Miner. 1855, 166. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 430. — (4) Pogg. Ann. XCV, 610; J. pr. Chem. LXVII, 191. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 45; J. pr. Chem. LXV, 118; Pharm. Centr. 1855, 818.

schiefer in ein äufserst festes krystallinisches Gestein umgewandelt ist, dessen allmäliger Uebergang in den gewöhnlichen Thonschiefer daselbst sehr gut beobachtet werden kann. Die untersuchten Stücke waren von Naumann mitgetheilt : Gesteinsumbildung.

I scheinbar ganz unveränderter Thonschiefer aus dem Steinbruch beim oberen Lengenfelder Vorwerk, von ausgezeichneter, doch nicht sehr dünnschieferiger Structur, bläulich-grau, weich und leicht zerreiblich, von 2,640 spec. Gew.; läfst auch unter dem Mikroscop keine Glimmerblättchen erkennen. — II von der flachen Waldkuppe westlich von Eichgrün, einige Tausend Fufs näher der Granitgrenze, von unvollkommen schieferiger Structur, ziemlich hart und schwerer zerreiblich als I, von 2,798 spec. Gew.; besteht aus einer dem unveränderten Thonschiefer sehr ähnlichen Grundmasse und vielen kleinen braunen rundlichen Concretionen, welche mikroscopische glimmerähnliche Blättchen einschliefsen. — III metamorphischer Thonschiefer von der flachen Waldkuppe am Wege von Eichgrün nach der Schreiersgrüner Mühle, 2000 bis 3000 Fufs näher der Granitgrenze; zeigt dünn-plattenförmige Absonderung, ohne gerade schieferige Structur zu besitzen, ungefähr eben so hart wie II, von 2,773 spec. Gew.; besteht aus röthlich-grauer Grundmasse und vielen grauen rundlichen Concretionen, welche unter dem Mikroscop mehr Glimmerschüppchen, als II, einschliefsen. — IV metamorphischer Thonschiefer von der langen Leithe nördlich von Schreiersgrün; hartes, sehr schwer zerreibliches Gestein, welches nicht mehr schieferige Structur oder plattenförmige Absonderung zeigt, von 2,758 spec. Gew.; sieht auf den Bruchflächen dadurch gestreift aus, dafs die röthlich-graue Grundmasse mit bald dünneren, bald dickeren Lagen einer sehr krystallinischen, schon mit blofsem Auge erkennbare glimmerartige Blättchen einschliefsenden, grauen Substanz abwechselt. — V metamorphischer Thonschiefer etwa 600 Fufs unterhalb der Grenze bei der Mühle von Schreiersgrün anstehend; hartes Gestein ohne alle Schieferstructur, von 2,864 spec. Gew.; die graublaue Grundmasse ist mit, hauptsächlich zu einzelnen Concretionen vereinigten Glimmerschuppen so erfüllt, dafs das Gestein ein vollkommen krystallinisches Ansehen gewinnt. — VI ein äufserst harter, sehr krystallinischer Cornubianit, bei Rebersgrün an der Granitgrenze als das Extrem der Umwandlung des grünlich-grauen Thonschiefers auftretend; graubraun, von 2,686 spec. Gew.

Die Analysen ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I)	59,385	22,069	6,816	0,273	0,236	3,608	2,109	3,849	3,471	101,816
II)	60,028	19,113	7,378	0,141	1,165	2,186	3,198	3,785	3,993	100,982
III)	60,605	24,055	5,687	0,280	0,412	1,781	0,776	3,648	3,305	100,549
IV)	63,174	19,288	4,935	0,537	0,388	1,599	1,829	4,193	3,962	99,905
V)	60,005	24,104	6,436	0,137	0,173	1,872	2,087	2,797	2,752	100,363
VI)	61,387	20,808	6,606	0,246	0,908	2,105	3,262	2,966	1,476	99,754

Gesteins-umbildung.

Auf 100 Th. wasserfreier Substanz berechnet :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO
I)	60,385	22,440	6,931	0,278	0,239	3,668	2,145	3,914
II)	61,893	19,706	7,603	0,146	1,198	2,255	3,296	3,903
III)	62,323	24,736	5,848	0,288	0,424	1,832	0,798	3,751
IV)	65,846	20,104	5,144	0,560	0,404	1,666	1,906	4,370
V)	61,474	24,694	6,594	0,140	0,177	1,918	2,138	2,865
VI)	62,463	21,167	6,722	0,250	0,919	2,142	3,319	3,018
Mittel :	62,397	22,141	6,474	0,277	0,560	2,247	2,267	3,637

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs keiner der einzelnen darin aufgeführten Gesteinsbestandtheile mit der Entfernung von dem metamorphosirenden Granit eine regelmäfsige Ab- oder Zunahme zeigt, sondern dafs vielmehr die Schwankungen in der Zusammensetzung ganz unabhängig von dieser Entfernung auftreten, ihrer Gröfse nach aber sich vollkommen unregelmäfsig verhalten und keine bedeutenderen Schwankungen zeigen, als sie bei Bauschanalysen mechanischer, angehenden Zersetzungen unterworfener Gemenge überhaupt erwartet werden können. Carius schliefst, dafs die Veränderung weder auf einer Zufuhr, noch auf einem Verlust von Stoffen, sondern nur auf einer mechanischen und chemischen Umsetzung vorhandener Substanz beruhen kann, und er läfst es noch dahingestellt sein, ob in diesem Falle die Gesteinsveränderung ursprünglich durch eine vom Granit ausgehende Wärmewirkung herbeigeführt wurde, oder ob sie auf einer durch neptunische Einflüsse an Ort und Stelle bedingten Umsetzung beruhe.

Verkieselung.

E. E. Schmid und M. J. Schleiden (1) haben Untersuchungen über die Natur der Kieselhölzer angestellt; Ersterer liefs die chemische Zusammensetzung durch Compter untersuchen, Letzterer hat die organische Structur beschrieben und die Resultate zusammengestellt. Gegenstand der Untersuchung waren :

(1) Aus Schmid's u. Schleiden's Schrift über die Natur der Kieselhölzer (Jena 1855) in Jahrb. Miner. 1855, 576.

I Peuce Schmidiana Schld. von Pondichery (Hornstein), II Psaronius Cottai Corda von Chemnitz, III Dadoxylon stigmolithus Endl. von da (II u. III sächsische Staarsteine), IV Ungerites tropicus Schld. von Kostenblatt, V Peuce dubia Schld. von ?, VI Peuce sibirica Schld. aus Sibirien (IV, V u. VI viel weniger hart), VII Schmidites vasculosus Schld. von Tapolesan, VIII Peuce pauperrima Schld. aus dem Zempliner Comitat, IX Peuce Zipseriana Schld. von Libethen (VII, VIII u. IX ungarische Holzopale), X Peuce australis Ung. von New-Süd-Wales (Halbopal). Verkieselung.

Die Analysen ergaben (die eingeklammerten Zahlen geben die Menge der in Kali löslichen Kieselsäure an):

	SiO_3	Fe_2O_3, Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	97,1 (12,8)	1,3	0,1	0,3	0,2	1,0	100,0
II)	96,2 (17,6)	2,6	0,2	0,1	0,4	1,1	100,6
III)	96,2 (13,4)	1,5	1,1	0,1	0,3	1,0	100,5
IV)	96,6 (19,1)	1,7	0,4	—	0,3	1,4	100,5
V)	94,3 (11,9)	1,4	1,9	0,1	0,3	1,4	99,5
VI)	93,0 (15,9)	0,5	0,2	0,1	0,3	5,6	99,8
VII)	94,3 (86,9)	0,3	0,1	0,1	0,3	3,8	98,9
VIII)	93,1 (89,8)	2,9	0,1	—	0,2	4,8	101,1
IX)	91,1 (75,4)	3,8	0,6	0,1	0,6	4,7	100,9
X)	93,8 (92,7)	1,0	0,1	0,1	0,2	5,1	100,3.

Es werden hieran folgende Bemerkungen geknüpft. — Der Fossilisirungs-Procefs ist ein äufserst mannichfaltiger. Entweder verkieseln die Hölzer frisch oder erst nach ihrer Verwandlung in Braunkohle. Der Procefs ist sehr langsam; die kieselerde-haltige Flüssigkeit scheint sich vorzugsweise in den Zellenwänden herabzuziehen, von hieraus in die Zellenhöhlen zu dringen, und diese in strahligen concentrischen Schalen oder in traubigen Massen bald mehr und bald weniger zu erfüllen. Er ist niemals auf gröfseren Strecken ein gleichförmiger, oft auf den kleinsten Stellen nebeneinander durch kleine Beimengungen verschieden färbender Substanzen verschieden modificirt. — Die Naturverhältnisse, unter welchen der Verkieselungsprocefs eintrat, müssen immer mit der Gegenwart schwefelsäure-haltender Quellen vergesellschaftet gewesen sein; denn man findet fast kein verkieseltes Holz, welches nicht deutlich in gröfserem oder geringerem Grade und Umfange die

Verkieselung. characteristische Einwirkung dieser Säure auf die Zellenwände bald frischer Hölzer und bald schon ausgebildeter Braunkohle zeigt. — Man erkennt an mehreren verkieselten Hölzern den stetigen Uebergang von wohlerhaltenem Holze bis zum völlig structurlosen Opal. Dieser Uebergang wird durch längere und intensivere Einwirkung der Schwefelsäure bedingt, und die Vertheilung der kleinen übrig bleibenden Partikelchen organischer Substanz verursacht eben das Opalisiren in der übrigen homogenen Kieselmasse. — Zur gründlichen Erkenntnifs der verkieselten Hölzer ist die Untersuchung dünner Schliffe nothwendig.

Gerölle mit Eindrücken.

G. Bischof (1) hat Versuche angestellt über die Bildung der in diesen Berichten bereits öfter (2) besprochenen Gerölle mit Eindrücken. Als auf eine Marmorplatte ein kegelförmiges Quarzgeschiebe gelegt und stark belastet, dann salzsäurehaltiges Wasser hinzugegossen wurde, entstand im Verlauf von 14 Tagen eine linsengrofse Vertiefung an der Stelle, wo das Quarzgeschiebe lag. Ebensolche Eindrücke wurden erhalten, wenn Quarz auf Marmor trocken und wenn Marmor auf Marmor bei Gegenwart von Wasser einwirkte. Bischof erklärt hiernach das ganze Phänomen für ein mechanisches, obgleich es durch die Gegenwart von Wasser befördert wird; die Vertiefungen werden alsdann glatt, im trockenen Zustande rauh.

Bildung des Kalktuffs.

C. Märtens (3) hat bezüglich der Kalktuffbildung aus gypshaltigen Quellen seine Ansichten mitgetheilt. Er glaubt, dafs hierbei wesentlich die sich zersetzenden organischen Substanzen mitwirken, welche mit den Eisenoxydulverbindungen bei Abschlufs der Luft den Gyps zerlegen, und Schwefeleisen, Kohlensäure und kohlens. Kalk bilden. Letzterer löse sich im Quellwasser mittelst der Kohlensäure auf, werde aber von den Eisenoxydulverbindungen, wenn

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande, 12. Jahrg., S. LXI. — (2) Jahresber. f. 1850, 784; f. 1853, 882; f. 1854, 888. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 33.

diese nicht ganz zu Schwefeleisen wurden, wieder ausgeschieden.

Huyssen (1) hat die Soolquellen des Westphälischen Kreidegebirges, ihr Vorkommen und ihren muthmafslichen Ursprung besprochen. Er leitet diesen Ursprung nicht von Steinsalzlagern ab, sondern von dem Chlornatriumgehalt, welchen das Meer in den Gesteinen der westphälischen Kreide zurückgelassen und der, so gering auch seine Menge in den Gesteinen ist, doch bei der grofsen Ausdehnung der letzteren hinreicht, die das Gestein durchdringenden Wasser zu armen Soolen zu machen. Ursprung von Soolquellen.

Haughton (2) hat die Granite des südöstlichen Irlands untersucht. Nach ihm zerfallen diese in zwei Gruppen, *A* eine von Booterstown und Dalkey (Grafschaft Dublin) bis Poulmounty bei New Ross (im Süden der Grafschaft Carlow) sich erstreckende, und *B* eine von Ballinaclash (Wicklow) bis Camarus Hill (Wexford) sich erstreckende Kette. Directe Beweise für eine Verschiedenheit des Alters beider Ketten sind nicht vorhanden; beide sind neuer als die silurischen Schichten. Zur Unterscheidung der Granite beider Ketten kann nach Haughton dienen, dafs die Granite der Gruppe *A* mehr Kali als Natron enthalten, die Granite der Gruppe *B* mehr Natron als Kali; er hält letztere für neuer. Wir lassen hier Haughton's Analysen und seine indirecte Berechnung, wieviel Quarz, Feldspath und Glimmer in die Zusammensetzung der untersuchten Granite eingehe, folgen. Ungeschichtete Gesteine. Granit.

Granite der Gruppe *A*.

I von Dalkey (Dublin); spec. Gew. 2,647; feinkörnig, mit schwarzem und durchsichtigem Glimmer. — II von Foxrock (Dublin); spec. Gew. 2,638; grobkörnig. — III vom Three-Rock-Berg (Dublin); spec. Gew. 2,652; ziemlich grobkörnig. — IV von Enniskerry (Wicklow); spec. Gew.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 17. 567. — (2) Phil. Mag. [4] X, 23; J. pr. Chem. LXVI, 488.

Granit. 2,638; ziemlich grobkörnig, enthält Adern von schwarzem Turmalin. — V von Ballyknocken (Wicklow); spec. Gew. 2,636. — VI von Killballyhugh (Carlow); spec. Gew. 2,616; feinkörnig. — VII von Blackstairs (Wexford); spec. Gew. 2,622; von mittlerem Korn. — VIII von Ballyleigh (Wexford); spec. Gew. 2,627; feinkörnig.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	70,38	12,64	3,16	2,84	0,53	5,90	3,13	1,16	99,74
II)	73,00	13,64	2,44	1,84	0,11	4,21	3,53	1,20	99,97
III)	70,28	16,44	2,60	2,04	Spur	5,79	2,82	—	99,97
IV)	74,24	13,64	1,40	1,48	Spur	3,95	2,72	1,20	98,63
V)	70,82	14,08	3,47	2,65	0,31	4,64	2,31	1,39	99,67
VI)	73,24	15,45	1,60	0,99	Spur	4,59	3,08	1,20	100,15
VII)	73,20	15,48	1,72	0,96	Spur	4,80	3,18	—	99,34
VIII)	73,28	12,64	2,00	1,72	Spur	4,70	2,97	1,04	98,35

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Quarz . .		23,60	20,47	35,42	20,33	34,64	32,84	26,63
Feldspath .	*)	69,66	59,68	45,83	68,97	38,37	41,19	67,45
Glimmer . .		6,71	19,82	17,38	10,37	27,14	25,31	4,27

*) Haughton erklärt sich dagegen, dafs dieser Granit ein ternäres Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer sein könne.

Granite der Gruppe *B*.

I von Cushbawn (Wicklow); spec. Gew. 2,671; enthält auch Hornblende, die untersuchte Probe auch 1,34 pC. kohlens. Kalk. — II von Croghan Kinshela (Wicklow); spec. Gew. 2,629; enthält Quarz, Feldspath und Chlorit; die untersuchte Probe bestand fast nur aus Quarz und Feldspath (wahrscheinlich Albit). — III von Ballymoty (Wexford); spec. Gew. 2,659; feinkörnig, doch unterscheidbar Feldspath, Quarz und schwarzen Glimmer enthaltend. — IV von Ballynamuddagh (Wexford); spec. Gew. 2,670; grobkörnig, mit grofsen Tafeln schwarzen Glimmers.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	70,32	11,24	4,80	3,01	0,73	2,27	3,39	1,62	97,38
II)	80,24	13,24	0,72	0,89	Spur	0,40	5,58	—	101,07
III)	66,60	13,26	7,32	3,36	1,22	2,31	3,60	2,34	100,01
IV)	68,56	14,44	5,04	3,85	0,43	2,78	3,36	1,00	99,46

	Quarz	Feldspath	Glimmer
III	3,08	96,02	0,91
IV	9,62	84,05	5,79

Der Granit vom Three-Rock-Berg (Dublin) ist auch von Galbraith (1) untersucht worden, welcher darin fand:

(1) Phil. Mag. [4] X, 115.

Granit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
70,32	16,12	3,20	1,34	4,65	3,39	0,96	99,98.

Ueber den Alkaligehalt der Feldspathe in diesen Graniten vgl. auch S. 942.

Syenit; Feldspathporphyr; Augitgesteine.

Kjerulf (1) hat seine chemisch-geognostischen Untersuchungen über das Christiania-Silurbecken veröffentlicht. Von den Resultaten seiner Analysen sind viele, über die bereits Mittheilungen vorlagen, in früheren Jahresberichten (2) angeführt. Wir nehmen hier und in dem Folgenden diejenigen Ergebnisse auf, welche noch nicht in diesen Berichten angeführt wurden. Für die Syenite, Augitgesteine und Grünsteine hat Kjerulf die von ihm gefundenen Resultate nach Bunsen's Gesteinmischungsgesetze (3) berechnet, zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der normal-trachytischen und der normal-pyroxenischen Masse. Wir geben hier, wie im vorhergehenden Jahresbericht, die unmittelbaren Resultate der Analyse und die daraus für 100 Th. wasserfreier Substanz berechneten; ferner α, die Menge normal-pyroxenischer Masse, die mit 1 Th. normal-trachytischer Masse gemischt die Zusammensetzung des Gesteins ergiebt.

Von Syeniten, Porphyren u. a. sind anzuführen:

I Grüner feinkörniger Syenit vom Vettakollen, dicht bei Barnekjern, wahrscheinlicher Diabas als Syenit. — II Syenit-Bruchstück in einem Diabasgang bei Munkedam eingeschlossen; die Bruchstücke bestehen aus einem von der Gangmasse selbst durchaus verschiedenen Gestein mit vorwaltendem hell-fleischrothem blättrigem Feldspath und einzelnen dunkelfarbigen Körnern; eine Analyse der Diabasmasse steht auf Seite 1001 unter *C*. — III Syenit-Bruchstück im Melaphyrgang bei Barnekjern, am Fufs des Vettakollen; körniges Gefüge von vorwaltendem licht-fleischrothem Feldspath mit pistaziengrünen Flecken (Orthoklas und Epidot?); die Zusammensetzung der Gangmasse vgl. im Jahresber. f. 1854, S. 882 unter 3. — IV Feldspathporphyr von der Guldkrone bei Jarlsberg; in

(1) Das Christiania-Silurbecken, chemisch-geognostisch untersucht von Th. Kjerulf; Christiania 1855. — (2) Namentlich im Jahresber. f. 1854, 881. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 767; f. 1851, 847.

Syenit; Feldspathporphyr; Augitgesteine.

der chocoladebraunen Grundmasse liegen grofse graue glänzende Feldspathkrystalle. — V Feldspathporphyr vom Hofe Sten am Fufse des Kolsaas; die Farbe der Feldspathkrystalle war durch eingetretene Zersetzung schmutzig und mit der der Grundmasse zusammenfliefsend geworden. — VI Augitgestein von Listuen in der Nähe von Bogstad-Vand. In vorwaltender dichter, blauer oder schwarzer augitischer Grundmasse liegen theils feine graulich-weifse Feldspathnadeln, theils Krystalle einer Augitart (anscheinend von Diallag), theils pistaziengrüne Flecken (vielleicht von Epidot). — VII Augitgestein von Haga, auf dem Wege nach dem Bärumer Eisenwerk; ein dunkelfarbiges Gestein wie VI, worin aber keine einzelnen Bestandtheile mehr zu unterscheiden sind. — VIII Augitischer Mandelstein von Holmestrand. Der hier vorkommende schöne Augitporphyr geht durch Umsetzung der vorhandenen Bestandtheile in eine Art Mandelstein über; die Augitkrystalle werden matt und von zersetztem Ansehen, kohlens. Kalk und Grünerde scheiden sich aus.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
a	1,179	0,765	0,612	1,265	1,265	14,819	17,48	12,209
SiO_2 .	59,928	62,643	63,785	59,857	58,537	48,764	49,072	48,785
Al_2O_3 .	16,071	19,000	18,500	20,357	17,285	15,714	13,571	16,428
FeO . .	8,761	3,471	2,314	5,143	8,614	16,585	17,678	13,885
CaO . .	4,560	1,920	3,120	4,400	3,040	6,155	9,357	6,490
MgO .	2,076	0,606	0,286	1,141	1,815	4,177	5,446	5,334
KO . .	2,818	5,192	3,744	3,283	3,243	2,399	1,003	0,463
NaO . .	3,021	4,401	5,372	4,359	3,180	2,681	2,120	4,526
Glühverlust	0,672	1,001	0,900	0,913	3,428	0,970	0,750	4,099
CO_2 . .	—	—	—	—	1,646	—	—	
Summe	97,907	98,234	98,021	99,453	100,608	99,288	98,997	100,000

Auf 100 wasserfreie Substanz berechnet :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
SiO_2 .	61,63	64,43	65,68	60,74	61,09	50,55	49,95	50,86
Al_2O_3 .	16,53	19,54	19,05	20,66	18,09	16,28	13,81	17,16
FeO . .	9,01	3,57	2,38	5,22	9,02	17,19	17,99	14,47
CaO .	4,69	1,97	3,21	4,47	3,18	6,38	9,53	6,75
MgO .	2,13	0,62	0,30	1,16	1,90	4,33	5,54	5,57
KO . .	2,90	5,34	3,85	3,33	3,39	2,49	1,02	8,48
NaO . .	3,11	4,53	5,53	4,42	3,33	2,78	2,16	4,71

Fraidronit.

In seiner Beschreibung der metallführenden Lager der Lozère und der westlichen Cevennen giebt Lan (1) über das dort oft den Granit und die Schiefer durchsetzende

(1) Ann. min. [5] VI, 412.

eigenthümliche, als Fraidronit bezeichnete Gestein an, dafs es am gewöhnlichsten aus einer dunkelgrünen feldspathigen Grundmasse und vielem bronzefarbigem Glimmer zu bestehen scheine, und dafs er für die gewöhnlichste Varietät die Zusammensetzung gefunden habe : Fraidronit.

Feldspath u. Glimmer	SiO_3	Al_2O_3	MgO	FeO	HO	FeO, CO_2	CaO, CO_2
50,0	15,0	5,0	8,4	4,0	1,5	17,5	3,6.

Die durch eine Klammer verbundenen Bestandtheile seien zu einem chloritartigen Mineral vereinigt, das den Feldspath und den Glimmer in dem Fraidronit verkitte, in welchem dann noch Eisenspath und Kalkspath als unwesentliche Gemengtheile vorkommen.

Jenzsch (1) hat das bisher für Melaphyr gehaltene Gestein vom Hockenberge bei Neurode in Schlesien mikroscopisch (an von Oschatz ausgeführten Schliffen) und chemisch-analytisch untersucht. Das Gestein ist sehr hart und fest, von 2,768 bis 2,778 spec. Gew., dunkel-olivengrün bis ölbraun, und zeigt dem unbewaffneten Auge in seiner fast homogenen Grundmasse aufser äufserst kleinen hellglänzenden Punkten zwar kleine aber sehr deutliche porphyrartige Chlorophäit-Partieen (der Chlorophäit war zuerst von G. Rose als solcher erkannt worden; früher waren die schwarzen Krystalle als Augit beschrieben worden). Die mikroscopische Untersuchung zeigte eine weifse und eine grünliche Substanz als Grundmasse; viele wasserhelle Krystalle, anscheinend glasigen Feldspath; feine durchsichtige Nadeln, wohl Apatit; Magneteisen; Chlorophäit. Die Analyse des Gesteins ergab : Melaphyr.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	Glühverlust *)
56,52	13,58	12,56	5,31	2,79	3,59	3,71	0,70	0,81

*) Wasser, Fluor, Chlor.

Als muthmafsliche Gemengtheile berechnet Jenzsch :

(1) Pogg. Ann. XCV, 418.

Melaphyr. 26,93 pC. Oligoklas und 25,05 Augit als Grundmasse, 38,73 glasigen Feldspath in Krystallen der Grundmasse porphyrartig inne liegend, 5,69 Magneteisen, 1,84 Chlorophäit und 1,64 Apatit (Summe 99,88).

Amygdalophyr. Jenzsch (1) hat, als Nachtrag zu seinen früheren Mittheilungen (2) über den Amygdalophyr von Weissig in Sachsen, die Reihung der Mineralien in den Blasenräumen desselben vervollständigt angegeben. Bezüglich der für dieses Gestein als characteristisch betrachteten Mineralien, des Chlorophänerits und des Weissigits, vgl. S. 947 und S. 957.

Phonolith. G. Rose (3) hat Untersuchungen über den verwitterten Phonolith von Kostenblatt in Böhmen veröffentlicht. Nach den schon früher bekannt gewordenen chemischen Untersuchungen Heffter's und Joy's ist, wie seiner Zeit (4) angegeben wurde, die Zusammensetzung des durch Säuren nicht zersetzbaren Theils der Grundmasse dieselbe, wie die der in dem Phonolith eingewachsenen Feldspathkrystalle. Fraglich bleibt aber, ob diese Uebereinstimmung auch bei allen anderen Phonolithen angenommen werden könne. Rose bemerkt, dafs der neben dem zeolithartigen Bestandtheil in dem Phonolith enthaltene nicht zersetzbare Gemengtheil nur selten ein einfaches Mineral sein möge; bei längerem Liegen in Salzsäure verlieren die Phonolithstücke mit dem Zusammenhalt ihre Farbe, sie werden weifs und erdig, und zeigen nun in der weifsen Masse eine grofse Menge von kleinen grünen Körnern oder grünen Prismen, vielleicht Augit. In dem verwitterten Phonolith von Kostenblatt sind diese grünen Körnchen nicht mehr wahrnehmbar.

(1) Jahrb. Miner. 1855, 798; Chem. Centr. 1856, 76. — (2) Jahresber. f. 1853, 897; f. 1854, 896. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VI, 300; Jahrb. Miner. 1855, 598. — (4) Jahresber. f. 1853, 900.

Serpentinporphyr.

S. Haughton (1) hat Untersuchungen über Serpentinporphyr mitgetheilt. Der Serpentinporphyr aus Cornwall besteht aus grünlichen Krystallen, die in eine röthliche Grundmasse eingebettet sind. Letztere war von mehreren Geologen als feldspathartig und die grünlichen Krystalle als Diallag betrachtet worden, welcher Ansicht Haughton widerspricht, sofern der porphyrartige Serpentin von Landewednack und Kynance Cove als nur aus Serpentin bestehend anzusehen sei. An dem letzteren Orte und bei Gue Grease ist der Serpentinporphyr von Granitgängen durchsetzt, und an den Berührungsflächen findet sich Saponit als das Einwirkungsproduct der genannten Felsarten bei hoher Temperatur, wobei der Serpentin die Magnesia, der Feldspath des Granits die Thonerde geliefert habe. Bezüglich der Zusammensetzung des Serpentins und des Saponits vgl. S. 955.

Gabbro. Grünsteine.

G. vom Rath (2) hat die chemische Untersuchung einiger Grünsteine aus Schlesien, nach ihm von G. Rose mitgetheilten Stücken, ausgeführt. Oestlich und südöstlich von Neurode zeigen sich, rings von geschichteten Gesteinen begrenzt, Gesteine aus der Familie des Gabbro's und Grünsteins, und zwar wird der nordwestliche Theil dieses Bezirks durch Hypersthenit, der mittlere durch eigentlichen Gabbro, der südliche durch Grünstein eingenommen; im Norden des eigentlichen Gabbro's zeigt sich auch eine durch Serpentin gebildete Gebirgskuppe.

Der Hypersthenit tritt sowohl grofs- als kleinkörnig auf, und besteht aus bläulichem durchscheinendem Labrador (vgl. S. 944) und aus schwarzem bis grünlichem Hypersthen (vgl. S. 927) mit starkem Metallglanz. Eine feinkörnige Varietät dieses Hypersthenits (von 2,917 spec. Gew.) ergab :

(1) Phil. Mag. [4] X, 253; J. pr. Chem. LXVII, 383. — (2) Pogg. Ann. XCV, 533; J. pr. Chem. LXVI, 447.

Gabbro. Grünsteine.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verlust	Summe
50,08	15,36	6,72	14,90	9,99	0,29	1,80	1,27	100,41

und vom Rath berechnet, dafs sie aus 60 pC. Hypersthen und 40 Labrador bestehe.

Der Gabbro kommt weder so grofskörnig noch ganz so kleinkörnig war, wie das vorige Gestein; er enthält bläulich-weifsen, stark durchscheinenden Labrador (vgl. S. 944) und hellgrünen, in dünnen Blättchen durchsichtigen Diallag (vgl. S. 927).

Serpentin und Labrador treten zusammen im Neuroder Bezirke als ein, dort Forellenstein genanntes Gestein auf: der Labrador (vgl. S. 944) bildet die grobkörnige krystallinische Grundmasse, in welche zahlreiche Serpentinkörner, meistens von viereckigem Durchschnitt, eingesprengt sind. Der Forellenstein geht in ein scheinbar dichtes grünes Gestein über, welches wie reiner Serpentin aussieht, doch bei näherer Betrachtung noch geringe Mengen weifsen Labradors und Diallagkrystalle erkennen läfst. Die Analyse eines solchen Serpentingesteins (spec. Gew. 2,912) ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verlust	Summe
38,78	3,06	14,19	0,90	4,51	29,96	0,29	0,11	7,74	99,55.

Der Grünstein besteht aus Saussurit (vgl. S. 945) und Hornblende (Uralit; vgl. S. 930); er kommt vom grofskörnigen bis zum feinkörnigen, ja selbst dichten Gefüge vor. Zur Analyse des ganzen Gesteins wählte vom Rath eine characteristische Varietät (von 3,055 spec. Gew.), welche in einem kleinkörnigen Gemenge beider Bestandtheile porphyrartig ausgeschiedene Saussurit-Krystalle von 1 bis 2 Linien Gröfse enthielt; er fand darin :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verlust	Summe
49,78	13,07	15,35	10,24	6,77	0,55	3,28	0,82	99,76

wonach er für dieses Gestein ungefähr 56 pC. Hornblende auf 44 pC. Saussurit oder auch gleiche Gewichtstheile beider

Bestandtheile berechnet, je nachdem er die für den einen oder den andern der Bestandtheile dieses Gesteins durch die Analyse des für sich untersuchten Minerals gefundene Zusammensetzung als Ausgangspunkt der Berechnung nimmt. Gabbro. Grünsteine.

Kjerulf (1) hat folgende Gesteine aus der Gegend von Christiania untersucht (vgl. S. 995) :

A Gabbroartiges Gestein vom Buhammer-Berg in Hadeland (in dem Gemenge sind Augit oder Hornblende und Diallag zu erkennen, selten schwarzer Glimmer). — *B* Dichter bläulich-schwarzer Aphanit von einem nur einige Zoll breiten Band in der Nähe eines mächtigen Diabasganges von Knivskjärodden. — *C* Dichter, grau und grün gesprenkelter Diabas, von einem in Schiefer aufsetzenden Gange bei Munkedam. — *D* Feinkörniger Diabas von einem in Schiefer aufsetzenden Gange bei Snuserud oberhalb des Gausta-Hospitals.

	A	*B*	*C*	*D*
a	35,86	6,989	6,989	2,745
SiO_3	47,928	47,213	48,857	54,356
Al_2O_3	8,942	13,285	16,000	16,388
FeO	15,904	15,621	13,950	10,593
CaO	11,320	7,785	5,920	5,494
MgO	11,199	4,443	3,712	2,825
KO	0,849	1,894	1,119	2,000
NaO	1,049	1,038	3,869	5,896
Glühverlust	1,390	5,899	3,891	3,009
CO_2	—	3,072	—	—
Summe	98,581	100,250	97,818	100,96

Auf 100 wasserfreie Substanz berechnet :

	A	*B*	*C*	*D*
SiO_3	49,81	51,72	52,29	55,91
Al_2O_3	9,21	14,55	17,13	16,74
FeO	16,37	17,11	14,93	10,79
CaO	11,65	8,53	6,34	5,61
MgO	11,50	4,87	3,97	2,89
KO	0,88	2,08	1,20	2,04
NaO	1,08	1,14	4,14	6,02

Abich (2) beschrieb ein schwefelreiches Tuffgestein in der Thalebene von Dyadin, dem Quellengebiet des Schwefelreiches Tuffgestein.

(1) In der S. 995 angef. Schrift. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 142.

Schwefelreiches Tuffgestein. Muradtschai (des östlichsten Zuflusses des Euphrats). Es entspringen hier heifse Quellen (von 50 bis 53°), welche unter dem Einflusse starker Kohlensäureentwicklung stehen und welchen eine geringe Menge Schwefelwasserstoff beigemischt ist; aus zahlreichen Vertiefungen und Spalten des aus porösen kalkigen Tuffen gebildeten Bodens tritt das Gemenge einer gröfstentheils Kohlensäure und Stickstoff enthaltenden Luft hervor, die sich im Zustande einer bedeutenden Spannung befindet und nur sehr wenig Schwefelwasserstoff enthält. Wo man in der Nähe solcher Spaltungen und Oeffnungen in den lockeren Tuffboden eindringt und tiefere Gesteinsschichten blofs legt, findet man dieselben erfüllt mit fein eingesprengtem Schwefel, welcher dem weifsen, hier gröfstentheils aus amorphem oder feinkörnigem Gyps bestehenden Gestein eine leichte gelbliche Färbung ertheilt. In zwei Handstücken dieses schwefelreichen Tuffgesteins betrug der Gehalt an freiem Schwefel ungefähr 18 pC.

Vulkanische Asche. E. Schweizer (1) untersuchte die von Zollinger gesammelte vulkanische Asche, welche am 25. November 1843 bei einer Eruption des Guntur auf Java ausgeworfen worden war. Unter dem Mikroscop unterscheidet man in ihr schwarze undurchsichtige Körner ohne bestimmte Gestalt (Augit, Magneteisen), durchsichtige farblose Splitter und Krystallfragmente (Feldspath, nach Schweizer's Ansicht Labrador), durchscheinende gelbe und rothgelbe Körner (Olivin, Augit). Durch Säuren wird die Asche stark, doch nur theilweise, angegriffen. Die Analyse ergab:

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
51,64	21,89	10,79	9,34	3,32	2,92	0,55	0,60	101,05

Kochendes Wasser entzieht der Asche eine kleine (0,29 pC. betragende) Menge, enthaltend Schwefelsäure, Chlor, Kalk und Magnesia.

(1) J. pr. Chem. LXV, 194. Vgl. die abweichende Analyse von P. F. Maier im Jahresber. f. 1858, 905.

Gasemanationen.

Abich (1) theilt in einer Abhandlung über die in der neuesten Zeit beobachteten Erdbeben im nördlichen Persien und Caucasien und damit zusammenhängende Erscheinungen auch folgende Analysen von durch ihn gesammelten Gasen mit, die in jenen Gegenden der Erde entströmen : Des Gases von zwei verschiedenen Orten (I und II) der Halbinsel von Apcheron, durch C. Schmidt; brennbarer Gase von den Halbinseln von Kertsch und von Taman, durch Bunsen, und zwar vom Erdöl-Berg südlich von Titarofka (III), von den Gasquellen nordöstlich von Jenikale (IV), von dem Schlammvulkan von Boulganak (V), von dem Centralkrater der Selonnaia-Gora (VI) und von den Gasquellen von Jenikale (VII). Die Zusammensetzung dieser Gase, nach Volumprocenten der Bestandtheile, wurde gefunden :

	CO_2	C_4H_4	C_2H_4	H	N
I)	0,93	4,11	92,49	0,34	2,13
II)	2,18	3,26	93,09	0,98	0,49
III)	3,50	4,26	92,24	—	—
IV)	4,61	—	95,39	—	—
V)	2,49	—	97,51	—	—
VI)	4,44	—	95,56	—	—
VII)	2,11	—	97,09	—	—

Frezin (2) beschrieb die Ausströmungen von brennbarem Gas bei Châtillon im Arvethal in Savoyen.

Geschichtete Gesteine. Thonschiefer.

Kjerulf (3) zerlegte : I blaulichen Thonschiefer vom Hardangerfjeld, II Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwidden, III glänzenden harten Thonschiefer von Haarsjö bei Röraas, IV schmutziggrünen glänzenden Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwidden (Phyllade) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	C	Summe
I)	65,887	18,603	1,368	—	1,619	3,546	1,587	3,778	3,217	99,605
II)	74,133	11,199	3,555	Spur	0,913	2,681	2,252	1,866	4,332	100,931
III)	72,909	14,491	3,242	Spur	0,720	1,454	2,122	0,742	2,725	98,405
IV)	53,500	19,559	13,096	—	3,710	2,655	2,888	4,091	—	99,499.

(1) Petersb. Acad. Bull. XIV, 49. — (2) Compt. rend. XLI, 410; Instit. 1855, 316; J. pr. Chem. LXVI, 470. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 192.

Thonschiefer. Kjerulf (1) untersuchte ferner I gewöhnlichen schwarzen und weichen Thonschiefer von Huk auf der Ladegaards-Insel in der Gegend von Christiania, II einen sehr weichen glänzenden Thonschiefer, den alten versteinerungslosen Schiefern zugehörig, vom Hochgebirge gegen den Hardangerfjord weit im Westen von Christiania :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Kohle	Summe
I)	56,51	22,07	8,10	0,02	0,25	3,47	0,53	5,62	?	96,57
II)	56,05	20,53	13,72	—	3,89	2,78	3,03	—	—	100,00

Ueber den Thonschiefer von Eichgrün in Sachsen im unveränderten und metamorphischen Zustande vergl. S. 988 ff.

Alaunschiefer. Ueber die Zusammensetzung des Alaunschiefers von Hurlet in Schottland vergl. S. 857.

Glimmerschiefer. Kjerulf (2) fand in Glimmerschiefer mit meist silberweifsem, etwas schwarzem Glimmer und viel Quarz (s. g. Urglimmerschiefer) von Näsodden bei Christiania :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
76,186	9,774	4,286	1,332	3,820	1,390	1,446	98,234

Schalsteine. A. Dollfus und C. Neubauer (3) untersuchten einige Schalsteine aus Nassau. Es wurde bestimmt und untersucht : *A* das durch kochende Essigsäure Zersetzbare und darin sich Lösende, *B* das alsdann durch heifse Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) zersetzt und gelöst Werdende (diesem ist zugerechnet die nach der Behandlung mit Salzsäure durch Auskochen des Rückstandes mit concentrirtem kohlens. Natron ausziehbare Kieselsäure), *C* das durch Salzsäure nicht Zersetzbare. *A* war Kalkspath mit geringen Mengen von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia; *B* ein chloritartiges Silicat; *C* eine albit- oder oligoklasartige Masse. — Die von F. Sandberger mitgetheilten Gesteinproben wurden für die Analysen fein gepulvert und bei 100° getrocknet angewendet. Es wurden untersucht :

(1) In der S. 995 angef. Schrift. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 192. — (3) J. pr. Chem. LXV, 199; Pharm. Centr. 1855, 550.

I Grüner Schalstein mit eingesprengten Krystallen von Oligoklas, von Balduinstein, Amt Diez (von Neubauer); spec. Gew. 2,800. — II Schalstein von Fleisbach, Amt Herborn (von Neubauer); spec. Gew. 2,726. Die Zersetzung ist hier weiter vorgeschritten wie bei I; neben dem Netz von Kalkspathadern läfst sich die in Zersetzung begriffene chloritartige Masse und der Uebergang des Eisens in Rotheisenstein deutlich erkennen. — III Kalkschalstein von Limburg (von Dollfus); spec. Gew. 2,748; dem vorigen ähnlich. — IV Schalstein aus der Grube Molkenborn bei Ranzenbach, Amt Dillenburg (von Dollfus); spec. Gew. 2,764; er ist von röthlich-violetter Farbe und enthält Kalkspath aderig und drusig eingesprengt. — V Schalstein von Bergerbrücke bei Oberbrechen, Amt Limburg (von Dollfus); spec. Gew. 2,637; gelb; enthält ziemlich deutlich erkennbaren Kalkspath; ist von allen untersuchten Schalsteinen am wenigsten zersetzt. — VI Hellgrünes Schalsteinconglomerat von Niedershausen bei Weilburg (von Neubauer); spec. Gew. 2,852; der Kalkspath war mit der Grundmasse so verschmolzen, dafs eine Trennung durch Essigsäure nicht gelang. Schalsteine.

Die analytischen Resultate waren :

		I	II	III	IV	V	VI
A	CaO, CO_2	16,082	62,955	48,691	42,387	16,230	
	MgO, CO_2	0,632	1,075	1,414	0,603	0,152	
	FeO, CO_2	1,043	0,140	0,874	0,344	0,376	
	MnO, CO_2	0,824	0,332	0,144	—	—	
		18,531	*64,502*	*46,123*	*43,334*	*16,758*	
B	Al_2O_3	8,946	2,287	0,671	2,144	0,947	5,399
	Fe_2O_3	3,347	1,044	11,021	5,128	1,078	6,300
	FeO	7,679	0,553	1,864	—	—	5,612
	MgO	5,490	1,170	2,460	0,646	0,149	7,241
	CaO	—	—	0,668	—	0,632	8,575
	SiO_3	14,927	3,105	6,146	3,828	2,020	6,898
	HO	4,650	1,290	1,590	0,574	0,463	3,004
	MnO	Spur	—	Spur	—	0,202 *)	0,635 **)
	PO_5	Spur	0,330	1,670	0,346	0,362	0,716
	KO, NaO	—	—	—	—	0,215	0,547
	CO_2	—	—	—	—	—	14,880
		45,039	*9,779*	*26,085*	*12,666*	*6,068*	*59,808*
C	KO	0,548	0,797	0,765	2,535	3,934	0,982
	NaO	4,404	1,258	2,219	1,158	4,164	3,566
	Al_2O_3	7,299	8,257	4,766	8,864	14,403	9,392
	Fe_2O_3	—	—	0,948	1,543	1,587	—
	HO	0,492	0,917	0,555	1,501	2,268	0,807
	SiO_3	23,589	14,471	18,018	26,996	50,448	25,138
	MgO	Spur	—	—	—	—	—
		36,332	*25,700*	*27,266*	*42,597*	*76,804*	*39,885*
	Summe	*99,902*	*99,981*	*99,474*	*98,686*	*99,630*	*99,693*

*) Mn_2O_3. — **) Mn_3O_4.

Sandstein. C. v. Hauer (1) hat das Bindemittel der Sandsteine von 22 verschiedenen Localitäten der Umgegend Wiens untersucht. Von diesen Sandsteinen lösten sich bei 8 tägiger Einwirkung verdünnter Salzsäure 2 bis 84 pC. auf; das Bindemittel bestand aus CaO, CO_2, FeO, CO_2 und MgO, CO_2, unter welchen bald das erstere, bald das zweite Carbonat vorwaltend war.

Kjerulf (2) analysirte I rothen kalkhaltigen und thonigen Tuff-Sandstein vom Fuſse des Kolsaas beim Hofe Sten, in der Gegend von Christiania; II chocoladebraunen kalkhaltigen Tuffsandstein mit silberglänzenden Glimmerblättchen, von den Pflastersteinbrüchen am Holsfjord in derselben Gegend. Kjerulf betrachtet diese Sandsteine als die Zerstörungsproducte ähnlicher Porphyre, wie die sind, von denen sie jetzt oben am Abhange bedeckt sind und mit welchen sie in der Zusammensetzung nahe übereinstimmen. Erst hoch oben auf diesem Abhang erscheint echter Sandstein mit deutlichen Quarzkörnern; für solchen Sandstein theilt Kjerulf die Zusammensetzung des von Krogkleven (III, nach Saxild's Analyse) und des von Drammen (IV, nach Meidel's Analyse) mit :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	CO_2	Summe
I)	56,48	12,29	—	7,39	6,68	4,32	0,12	—	8,23	5,56	101,0[illegible]
II)	67,79	9,46	—	4,50	5,72	2,02	1,39	1,27	5,90	4,47	102,5[illegible]
III)	78,17	12,90	4,85		1,01						
IV)	78,85	9,75	5,47		3,62						

Von der Marck (3) untersuchte Gesteine der oberen westphälischen Kreidebildungen (alle Analysen beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz; *A* bedeutet in Salzsäure lösliche, *B* darin unlösliche Bestandtheile).

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 42. — (2) In der S. 995 angef. Schrift. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande, 12. Jahrg., 263.

Gesteine der Turon-Gruppe. — Grünsandstein aus der Nähe des Bahnhofs Buke an der westphälischen Staatsbahn; ein thonig-kieseliges Gemenge mit einzelnen Glaukonitkörnern, durch Eisen- und Manganoxyde bunt gefärbt : Sandstein.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_3O_4	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	Summe
81,23	10,07	4,99	Spur	0,55	0,54	0,04	3,29	100,71.

Der Grünsand von Essen besteht oft fast ganz aus linsenförmigen Bohnerzen, die durch ein spärliches glaukonitisches Bindemittel zusammengehalten werden (*a* giebt die Zusammensetzung des Bohnerzes des untersten Grünsands von der Zeche Friedrich Wilhelm bei Hörde). Sonst enthält er aufser den Bohnerzen Glaukonit in Körnern, Quarzkörner, Thon und Glimmer, verbunden durch ein kalkiges Bindemittel; häufig führt er phosphorsäurereiche Concretionen (*b* derartige Concretion aus dem untersten Grünsand der Zeche Friedrich Wilhelm bei Hörde; bräunlich-grüne unregelmäfsige Massen).

	A			B		
	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Thon, Glimmer, Glaukonit	HO	Summe
a	35,92	2,48	0,62	54,02	7,45	100,49

	$3CaO,PO_5$	$3MgO,PO_5$	CaO,CO_2	MgO,CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3,FeO	SiO_3	HO*	Summe
b	39,23	1,87	27,86	0,68	2,65	10,35	11,92	3,90	98,46

* u. organ. Substanz.

Grünsandstein zwischen Dortmund und Witten; grünlicher, wenig fester Sandstein mit kalkigem Bindemittel :

A				B
CaO,CO_2	MgO,CO_2	$3CaO,PO_5$	Al_2O_3,Fe_2O_3	Thon, Quarzsand, Glaukonit, Glimmer ?
40,15	1,70	0,44	1,98	55,73

Glaukonit aus diesem Grünsandstein, durch Wegnahme des kohlens. Kalks, Abschlämmen des Thons und Absieben und Auslesen der kleineren Quarzkörner isolirt; kleine unregelmäfsige, traubig zusammengeballte, dunkelgrüne, durchscheinende Körner :

SiO_3	FeO	Al_2O_3	MgO	KO	HO
53,46	21,78	5,00	6,21	8,79	4,76

Grünsandstein von Büderich bei Werl — ein hellgrüner Sandstein, der ungefähr zu gleichen Theilen aus Quarz- und Glaukonit-Körnern besteht, die durch ein kalkiges Cement verbunden sind — ergab 25,2 pC. in Salzsäure Lösliches (19,7 CaO, CO_2, 0,4 MgO, CO_2, 2,6 $3 CaO, PO_5$, 0,9 Fe_2O_3 und 1,6 Al_2O_3), 33,1 durch Schwefelsäure zerlegbares Silicat (19,3 SiO_3, 6,2 FeO, 3,3 Al_2O_3, 1,1 MgO, 1,1 KO und 2,1 HO) und 41,0 Quarz (Summe 99,3). Grünsandstein von Lohne bei Soest — eine dichte harte Varietät von blaugrüner Farbe mit vielen weifsen Punkten von Carbonaten — ergab 61,11 pC. in Salzsäure Lösliches (39,50 CaO, CO_2,

7,23 MgO, CO_2, 7,54 FeO, CO_2, 3,90 $3\,CaO, PO_5$, 0,82 Fe_2O_3 und 2,12 Al_2O_3), 37,56 in Salzsäure Unlösliches (36,65 SiO_3 und 0,91 Al_2O_3), außerdem 0,03 KO und 0,62 HO (Summe 99,32).

Kalksteine und Dolomite.

Pläner der Umgegend von Dortmund : I von der Zeche Freier Vogel bei Hörde (fester graugelblicher Kalkstein); II von der Buschmühle bei Brüninghausen (ziemlich harter grauweißer Kalkstein); III von Hörde (weicher grünlichgrauer, an der Luft zerfallender Mergel); IV von Barop (graulicher weicher an der Luft zerfallender Mergel). V Pläner von Altenbecken. VI Pläner von Tecklenburg (harter graulich-weißer Kalkstein).

		I	II	III	IV	V	VI
A	CaO, CO_2	61,55	67,64	64,77	44,47	66,19	92,11
	MgO, CO_2	0,51	0,42	0,86	0,18	0,66	0,60
	FeO, CO_2	} 1,17	1,42	1,55	} 1,45	—	—
	Al_2O_3			0,47		} 0,87	} 0,87
	Fe_2O_3	—	—	—	—		
	$3CaO, PO_5$	—	—	Spur	Spur		—
	SiO_3	0,23	0,11	0,23	0,13	—	—
		63,46	*69,59*	*67,88*	*46,23*	*67,72*	*93,55*
B	SiO_3	30,65	26,23	23,39	42,87	28,86	4,18
	Al_2O_3	2,89	1,62	3,98	3,02	} 1,99	1,85
	Fe_2O_3	—	—	—	—		
	FeO	1,29	1,05	3,19	5,12	—	—
	CaO	0,15	1,16	0,50	0,55	} 0,30	—
	MgO	0,49	0,09	0,18	0,51		0,23
	HO	0,52	0,78	1,18	1,55	1,13	—
	Alkali	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,16
		35,99	*30,88*	*32,42*	*53,62*	*32,28*	*6,42*
	Summe	*99,45*	*100,47*	*100,30*	*99,85*	*100,00*	*100,00*

Gesteine der Senon-Gruppe. — Thonig-kalkige Gesteine (eigentliche Kreidemergel) : I Grauer, wenig fester Kreidemergel vom Herrensteinberg bei Hamm; II Kreidemergel von Drensteinfurth (dunkler und gleichförmiger als der vorige); III plattenförmiger Kreidekalkstein von Ennigerloh bei Beckum (fester, grauweißer Kalkstein mit splitterigem Bruche). Harte weiße Kreide IV aus der Umgegend von Ahaus (von der Windmühle bei Wüllen), V von Graes bei Ahaus. Sandig-kalkige und sandig-mergelige Gesteine : VI Kalkiger Sandstein von Dülmen (blaugrau, ziemlich fest, hinterläßt in Salzsäure gelöst Quarz, Thon und wenige Glaukonitkörnchen), VII desgleichen von Coësfeld (gelblichweiß, nicht sehr hart, feinkörnig); VIII kalkig-sandiges Gestein von Cappenberg (grünlich-bläulichgrau, nicht sehr fest, reich an Petrefacten; das in Salzsäure Unlösliche ist Quarz, Glaukonit und Thon).

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A	CaO, CO_2 .	81,90	53,64	92,40	96,77	94,81	56,82	71,14	52,82
	MgO, CO_2	0,20	2,00	0,72	0,62	0,30	0,38	0,54	0,40
	FeO, CO_2 .	1,60	1,12	1,73	—	—	—	—	—
	Al_2O_3 .	0,60		0,36	0,47	0,49	2,19	1,59	2,38
	Fe_2O_3 .	—	—	—	Spur	Spur			
	$3 CaO, PO_5$	—	—	—	Spur	Spur	—	—	Spur
	SiO_3 . .	—	—	0,18	—	—	—	—	—
		84,30	*56,76*	*95,39*	*97,86*	*95,60*	*59,39*	*73,27*	*55,60*
B	SiO_3 . .	10,80	37,97	3,94	1,45	3,09	38,28	23,59	38,96
	Al_2O_3 .	2,50	4,63	0,23	0,59	1,12	1,28	2,31	
	Fe_2O_3 .	0,90	Spur	—			Spur	Spur	3,77
	FeO . .	—	—	0,20	—	—	Spur	Spur	
	MgO . .	—	0,35	0,11	0,03	0,03	0,31	0,42	0,41
	CaO . .	0,30	0,29	—	—	—	—	—	—
	Alkali .	0,40	Spur	—	0,07	0,16	0,32	0,19	0,62
	HO . .	—	—	0,42 *)	—	—	0,42 *)	0,22 *)	0,64 *)
		14,90	*43,77*	*4,90*	*2,14*	*4,40*	*40,61*	*26,73*	*44,40*
	Summe	*99,20*	*100,53*	*100,29*	*100,00*	*100,00*	*100,00*	*100,00*	*100,00*

*) u. organ. Substanz.

Noch analysirte von der Marck: I gelbliche sandig-mergelige Schichten bei Cappenberg in der Richtung nach Lünen; II Mergel-Sandstein von Sülsum, südlich von Olfen; III Mergelsandstein vom Netthöfeler Berge bei Datteln; IV weiches dunkelblaugraues Gestein aus den Mergelgruben der Loosheide bei Datteln. *B* ist hier stets Quarz mit Thon und wenig Glaukonit.

	A			B	
	CaO, CO_2	MgO,CO_2	Fe_2O_3, Al_2O_3		HO
I)	80,94	1,28	1,98	15,20	0,60
II)	33,67	0,17	1,28	64,24	0,64*)
III)	23,37	0,54	1,58	73,86	0,65
IV)	18,40	0,40	2,82	77,09	1,29*)

*) incl. Kohlenstoff.

Th. Liebe (1) machte Mittheilungen über die Beimengungen der Zechsteinkalke und ihre Beziehungen zur Färbung derselben. Die Farbe der dolomitischen Kalke des Elsterthals schwankt zwischen grauschwarz, graulichblau, graulichweifs und röthlich-braungelb. Als Beimengungen

(1) Aus d. Wetterauer Jahresber. 1855, 127 in Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VI, 227.

Kalksteine und Dolomite. führen sie Glimmer (zumal die dunkleren), ferner kleine Quarzkörner; doch haben diese beiden Beimengungen keinen Einfluſs auf die Färbung. Die durch kalte verdünnte Salzsäure von der äuſsersten oxydirten Lage befreiten Dolomitrhomboëder erscheinen als weiſses, nur wenig gelbliches Pulver; eine gelbe Färbung scheint durch die erste beginnende Sauerstoffaufnahme von Seiten des kohlens. Eisenoxyduls bewirkt zu werden, und diese Färbung verschieden zu sein von der bei der eigentlichen Umwandlung in Eisenoxydhydrat eintretenden, die namentlich von den Kluft- und Spaltungsflächen aus bemerkbar ist (sehr dunkele Kalke zeigen, wahrscheinlich wegen der reducirend wirkenden organischen Substanzen, die letztere Umwandlung nicht). Die intensiv bräunlichgelbe Farbe gewisser Kalke vorzüglich des Kalkzechsteingebietes schreibt indessen Liebe nicht dem Eisenoxydhydrat, sondern beigemengten röthlich-gelben bis röthlich-gelbbraunen eisenoxydhaltigen Silicaten zu, die in verdünnter Salzsäure unlöslich, in kochender Salpetersäure löslich seien und, da solche Kalke in der Nähe der Grauwacke liegen, vielleicht aus der Zersetzung der letzteren hervorgegangen seien; ähnliche braunrothe eisenoxydreichere Silicate finden sich nur im obersten Formationsgliede, im rothen Zechsteinmergel, und scheinen auf zerstörte Massen des Rothliegenden und der rothen Porphyre zurückzuführen zu sein. — Die blaue Färbung läſst sich nicht allgemein aus phosphors. Eisenverbindungen erklären; in den meisten Dolomiten sind nur Spuren von Phosphorsäure nachzuweisen. Nur in drei sehr versteinerungsreichen Kalken von Röbsen und aus dem Bramenthale bei Gera des dunkelen Kalkzechsteines war die Phosphorsäure bestimmbar; die Proben dieser schwärzlichen bis bräunlich-grauen, unzählige Reste von Productus horridus, Terebratula Schlotheimi, Spirifer undulatus u. a. enthaltenden Mergel ergaben:

Verbrennl.	Unlösl.	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_3	PO_5	Cu, Mn	Verlust. HO, CO_2
2,67	30,32	48,01	1,62	9,22	0,71	3,27	0,34	0,09	Spur	3,75
28,06		54,15	2,11	7,83	1,45	2,36	0,23	0,21	Spur	3,65
41,38		40,82	5,14	2,66	1,97	3,56	0,17	1,33	Spur	2,97

Kohlens. Manganoxydul kommt nur selten und in sehr geringer Menge vor. — Als Färbungsmittel spielen organische Stoffe eine bedeutende Rolle. Liebe unterschied dunkelbraune, anscheinend harzartige, nicht in Alkohol, etwas in Aether lösliche Plättchen; eine flockig-körnige Masse, anscheinend ein sehr kohlereiches Zersetzungsproduct; und in Alkohol unlösliche, in Aether unvollständig lösliche, in Terpentinöl und Steinöl leichtlösliche Oele.

Kalksteine und Dolomite.

Weitere Untersuchungen Liebe's (1) betreffen die Zusammensetzung des Zechsteins des Fürstenthums Reufs-Gera. Bei den folgenden Analysen wurde das bei 100° getrocknete Gestein in stark verdünnter heifser Salzsäure gelöst; das hierbei Unlösliche bestand aus Silicaten, kohligen und bituminösen Snbstanzen, wozu seltener zufällige Beimengungen (Schwerspath, Bleiglanz u. a.) kamen; dem Unlöslichen ist die in salzs. Lösung übergegangene Thonerde und Kieselsäure zugerechnet. Das Eisen tritt in den Gesteinen verschiedenartig auf, in den bituminösen Kalken und Mergeln, namentlich den zäheren bläulichen, meist als kohlens. Oxydul, während die grauen Kalke ihren Stich ins Gelbe einer Beimengung von Eisenoxydhydrat (Liebe nimmt für dieses $2 Fe_2O_3$, 3 HO an) verdanken; das Verhältnifs beider Beimengungen hat Liebe nur in einigen Fällen genauer bestimmt, sonst aber sich mit einer Abschätzung begnügt und, unter Beifügung eines Sternchens in den Tabellen, geringe Quantitäten der einen von beiden zur anderen hinzu geschlagen oder bei ungefähr gleichen Gewichtsmengen die Procentzahl in die Mitte gesetzt. Die

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 406; Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VI, 495.

Kalksteine und Dolomite.

kohlens. Magnesia ist doppelt angeführt, einmal in Gesammtprocenten und einmal in dolomitischen Procenten (Dol. pC.), d. h. die Summe der Mengen von kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia = 100 gesetzt. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende :

Im Elsterthale bei Gera lagert sich das Weifsliegende dem Rothliegenden sehr regelmäfsig auf, ohne indefs seine Ränder zu überdecken; es wird selbst vom Zechstein concordant überlagert. — *1*) *Conglomeratischer Zechstein*, aufgeschlossen von Röpsen bis Tinz und an der Schiefergasse; Conglomerat mit dolomitischem Bindemittel; die oberen festeren Parthieen (*A*) sind graulich und blaulich, die unteren (*B*) gelblich gefärbt.

	Unlösl.	$2 Fe_2O_3, 3 HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	59,09	1,03	6,53	24,32	6,82	2,21	21,9
B	63,81	9,01*	—	19,48	6,68	1,02	25,4

2) *Schwarzer Zechstein.* Auf das Conglomerat folgen Mergellager wechselnd mit Kalk- und Dolomitbändern. Der schwarze Zechstein lagert stets über dem conglomeratischen und zwar ein wenig übergreifend; ausgezeichnet durch einen Gehalt an Bitumen und kohligen Stoffen besteht er aus meist dünnen Schichten eines festen grauschwarzen Kalkes (*A* von Tinz, *B* von der Schiefergasse) und eines weicheren ebenschieferigen bräunlich-schwarzgrauen Mergels (*C* von der Schiefergasse) :

	Unlösl.	$2 Fe_2O_3, 3 HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	10,12	—	0,90	80,89	5,88	2,21	6,8
B	11,87	—	11,38*	58,07	17,67	1,01	23,5
C	41,64	1,81	2,40	45,14	6,85	2,16	13,2

3) *Kalkzechstein*, dessen Schichten weit über die vorigen hinausgreifen. Vom dunkelen Kalkzechstein an der Schiefergasse und östlich davon wurden untersucht *A* unterster fester dunkelgrauer Kalk, *B* darüber liegender weicher dunkelgelbgrauer Kalk, *C* oberster dunkelgrauer Kalk (diese von der Schiefergasse) und *D* sehr mergeliger schwarzgrauer Kalk von Röpsen :

	Unlösl.	$2 Fe_2O_3, 3 HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	20,44	1,04	1,51	67,01	7,29	2,71	9,8
B	41,08	5,99*	—	37,40	13,15	2,38	26,0
C	15,40	—	0,97*	79,47	2,64	1,52	3,2
D	21,72	—	2,36*	69,78	5,79	0,35	7,7

Dolomitischer Kalkzechstein zieht sich vom Lasur an über Pforten, Collis und Zschippern, ist in Folge des Mangels an Kohle und dunkelen Bitumen durchgängig hell, graulich oder gelblich gefärbt. Untersucht wurden aus dem Zaufensgraben drei unterscheidbare Schichten : *α* 1½ Fuſs graulichgelb, rein dolomitisch aussehend; *β* 4 Fuſs unten, bröcklich griesig, oben fester; *γ* 2 bis 3 Fuſs, hellgrau, rein dolomitisch aus-

sehend, ziemlich fest. Schon bei Pfordten und am Lasur sind die Schichten andere, doch auch dreifache, mit *a*, *b*, *c* von unten nach oben bezeichnet. Bei Collis und in der Nähe von Zschippern ist der dolomitische Kalkzechstein nicht wie sonst auf dem Weifsliegenden allein abgelagert, sondern auch noch unmittelbar auf dem Rothliegenden und bildet hellbraungraue mächtige Dolomitbänke (*A* von Zschippern, *B* von Collis). Kalksteine und Dolomite.

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
α	2,96	1,42*	—	61,35	31,20	3,07	33,7
β	1,42	1,25*	—	62,40	31,92	3,01	33,8
γ	7,87	2,73*		63,05	24,12	2,28	27,7
a	2,75	2,22*		62,22	30,82	1,99	33,1
b	6,59	1,92*		66,38	22,94	2,17	25,7
c	11,40	—	2,52*	64,25	20,09	1,74	23,8
A	1,43	2,49*	—	76,33	17,42	2,33	18,6
B	2,32	—	1,33*	81,03	14,45	0,87	15,1

Weifser und blauer Kalkzechstein zwischen Schwara und Trebnitz, ohne dolomitische Structur aber mit Mergelzwischenlagen, graulichweifs (*A* von Schwara) bis hellgrau (*B* von Köstritz) gefärbt :

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	2,24	0,55*		93,21	2,09	1,91	2,2
B	3,32	0,75*	—	88,40	5,44	2,09	5,8

4) *Grauer Mergelzechstein*, mit voriger Abtheilung den eigentlichen Zechstein constituirend. Er besteht aus Mergelbänken mit Kalksteinschichten und überlagert den Kalkzechstein. Analysen wurden ausgeführt von der untersten (*A*) und zweiten (*B*) Schicht und dem blauen Kalk (*C*) am Zaufensgraben, vom blauen Kalk (*D*) bei Zschippern, von der unteren Kalkbank (*E*) und dem dunkelen Mergel (*F*) bei Schwara, von der unteren Kalkbank (*G*), der zweiten gelblichen Bank (*H*), dem grauen Kalk (*I*), dem Mergel (*K*), den Kalkknollen (*L*) und der oberen Kalklage (*M*) an der Schiefergasse und von dem oberen Kalk (*N*) des Lasener Hanges :

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	12,02	3,22*	—	58,73	23,59	2,44	28,7
B	14,62	2,91*		53,12	26,68	2,67	33,5
C	5,32	—	0,69*	84,57	7,66	1,76	8,3
D	12,18	—	1,19*	81,40	3,40	1,83	4,0
E	6,31	—	0,54*	89,09	2,16	1,90	2,4
F	30,41	1,11	2,41	63,18	0,51	2,38	0,8
G	15,40	—	0,97*	79,47	2,64	1,52	3,2
H	31,80	3,91*		58,20	3,17	2,92	5,2
I	8,10	—	1,08	87,63	2,21	0,98	2,5
K	33,11	4,24*		56,73	2,91	3,01	4,9
L	3,21	—	1,07*	93,45	0,69	1,58	0,7
M	4,18	4,01*		77,95	11,71	2,15	13,1
N	15,43	5,59		53,28	23,15	2,55	30,3

Kalksteine und Dolomite.

Die dolomitischen Procente nehmen hiernach bis ungefähr zur Mitte der Abtheilung ab, dann wieder zu. Die oberen z. Th. schieferigen Schichten enthalten das Eisen als kohlens. Oxydul und werden durch Verwitterung gelb.

5) *Rauchwacke*, voriger Abtheilung aufliegend und durch Uebergänge damit verbunden. Zu unterst liegen noch Mergel zwischen den Dolomitschichten und darin Dolomitknollen; dann folgen Dolomitbänke; die obere Hälfte hat bisweilen ausgezeichnete oolithische Structur; in den Leumnitzer Brüchen treten Oolithe mit eigenthümlichen Concretionen auf. Analysen wurden gemacht von der unteren (*A*) und mittleren (*B*) Rauchwacke der Schiefergasse, von der unteren (*C*) und der oberen (*D*) am Merzenberg, von den Oolithen (*E*, *F*, *G*) bei Leumnitz, von der dünngeschichteten Rauchwacke (*H*) und der daraus entstandenen Asche (*I*) bei Groitzschen:

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	8,24	2,61*		59,34	28,35	1,46	32,3
B	10,13	3,40*		53,84	30,49	2,14	36,1
C	5,00	3,82*		58,61	30,35	2,22	34,1
D	9,79	4,29*		57,89	26,24	1,79	31,2
E	2,13	1,48*		60,11	33,15	3,13	35,6
F	1,94	1,48*		61,50	32,13	2,95	34,3
G	1,42	2,34*		67,46	26,81	1,97	28,4
H	0,95	2,39		67,28	28,01	1,37	29,4
I	1,37	1,47		64,66	31,44	1,06	32,7

Es ergiebt sich eine starke Zunahme der dolomitischen Procente im oberen Mergelzechstein und in der unteren Rauchwacke, und eine darauf folgende langsamere Abnahme derselben.

6) *Oberer Kalkschiefer* hebt sich immer scharf von der Rauchwacke ab; Mergellager fehlen gänzlich. Es ist ein ausgezeichnet geschichteter, wenig mächtiger, nach oben immer dünner und schiefrig werdender, auf den Schichtflächen oft mit Dendriten geschmückter, dichter, gelblichgrauer bis graubrauner Kalkstein. Analysirt wurden dichter Kalkstein von Thieschütz (*A*), derselbe (*B*) von Pfordten, harter Dolomit (*C*) vom Zaufengraben, derselbe (*D*) vom Pfordtnerberg, cavernöser Dolomit (*E*) vom Geiersberg und dolomitischer Kalkschiefer (*F*) von Groitzschen:

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	7,59	3,21*		63,67	24,27	1,26	27,6
B	6,89	3,07*		64,66	24,31	1,07	27,3
C	0,83	—	4,90*	60,60	31,91	1,76	34,5
D	2,36	—	1,25*	63,60	30,69	2,10	32,5
E	0,34	—	1,68*	73,73	23,34	0,91	24,0
F	1,16	1,75*		74,42	20,60	2,07	21,7

7) *Rother Zechsteinmergel*, die jüngste, schon in näherer Beziehung zum bunten Sandstein stehende Abtheilung der Formation. Die Kalksteinbänke in ihm haben ein sandiges, körnig dolomitisches Ansehen, führen Drusen und Höhlen mit schneeweifsem Schaumkalk und lösen sich stellenweise ganz in solchen auf. Analysirt wurden Proben (*A*) aus der Kalkbank mit Schaumkalkdrusen bei Thieschütz, aus dem Schaumkalklager (*B*) am Geiersberg und Kalkknollen (*C*) von Thieschütz : Kalksteine und Dolomite.

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. pC.
A	0,99		1,00*	91,39	6,12	1,50	6,3
B	9,65	1,12*	—	86,03	1,04	2,16	1,2
C	11,96		0,57*	86,09	0,73	0,65	0,9

Eine allgemeiner gültige Regelmäfsigkeit in dem Gehalt der Kalksteine an kohlens. Magnesia (den dolomitischen Procenten) für die übereinander liegenden Schichten ist nicht zu erkennen. Auch hinsichtlich der Art der Dolomitbildung kommt Liebe nicht zu einem bestimmten Resultat, glaubt aber, dafs die Mitwirkung grofsen Drucks und hoher Temperatur für diese Localität nicht zulässig sei. Bezüglich der Frage, ob die Annahme einer irgendwie an Ort und Stelle vorgegangenen Metamorphose ursprünglich vorhandener Kalkniederschläge zulässig sei, hebt er hervor, dafs die darin eingebetteten Kalkschalen der Conchylien (die eigentlichen Dolomite schliefsen indessen mit geringer Ausnahme nur Steinkerne ein) fast frei von Magnesia sind :

A Productus horridus von der Schiefergasse, mit schon sehr gelockerter Schale; *B* Spirifer undulatus, fest eingewachsen; *C* Productus horridus im weifsen Zechsteinkalk von Schwara :

	Unlösl.	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust
A	0,45	0,40*	98,00	0,62	0,53
B	0,39	0,19*	98,26	0,10	1,06
C	0,13	0,20*	99,43	0,03	0,21

Endlich untersuchte Liebe noch die durch Behandlung mit kalter verdünnter Salzsäure und Auswaschen von dem Bindemittel befreiten Dolomite, und fand in diesen Rückständen (die stets rhomboëdrisch krystallinisch waren) :

A von dolomitischem Kalkzechstein von Collis, *B* von dem Pulver daraus; *C* von dem Dolomit aus dem Kalkschiefer vom Geiersberg, *D* von dem Pulver daraus :

	Unlösl.	$2Fe_2O_3, 3HO$	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Verlust	Dol. p
A	2,82	—	1,38 *	81,08	14,45	0,87	15,1
B	6,36	—	3,63	67,25	21,25	1,51	24,[illegible]
C	0,34	—	1,68 *	73,73	23,34	0,91	24.[illegible]
D	0,90	—	1,40	70,52	26,61	0,57	27.4

Kalksteine und Dolomite. Ueber die Zusammensetzung verschiedener Merge[illegible] und Lettenarten vergl. S. 872 ff.

C. v. Hauer (1) fand I in krystallinischem Kalkste[illegible] aus dem Eisensteinbergbau zu Wölch in Oesterreich, II [illegible] Kalkstein aus der hinteren Brühl bei Wien, III bis VI [illegible] Kalkstein von Losenstein bei Steier in Oberösterreich :

I)	92,52 CaO, CO_2;	4,08 MgO, CO_2;	Spur v. FeO, CO_2;	2,40 Glimmer	(Summe	99.[illegible]
II)	88,9-98,0 „	?	?	?		
III)	52,1 „	38,0 „	1,5 Fe_2O_3 u. Al_2O_3;	7,2 SiO_2	(„	98.[illegible]
IV)	68,0 „	18,8 „	1,2 „ „ „	11,5 „	(„	99.[illegible]
V)	91,5 „	1,8 „	0,7 „ „ „	5,3 „	(„	99.[illegible]
VI)	91,4 „	2,0 „	0,7 „ „ „	5,6 „	(„	99,[illegible]

Ueber die Zusammensetzung des Dolomits vom Hi[illegible]melschrofen bei Oberstdorf in Bayern vergl. S. 711.

Der Dolomit des Binnenthales im Ober-Wallis, [illegible] zuckerartigem Korn, blendend weifs, von 2,845 spec. Ge[illegible] enthält nach Sartorius von Waltershausen [illegible] 29,852 pC. Kalk, 20,488 Magnesia, 45,566 Kohlensäure u[illegible] 3,314 in Salzsäure Unlösliches (gelbliche Glimmerschupp[illegible] und Kryställchen von Magneteisen) (Summe 99,220), od[illegible] CaO, CO_2 und MgO, CO_2 nahezu nach gleichen Aequivalen[illegible]ten. Bezüglich einiger darin vorkommenden Mineralien ver[illegible] S. 913 f., 946 u. 970; bezüglich Sartorius' Ansich[illegible] über die Entstehung des Dolomits verweisen wir auf [illegible] Abhandlung.

Coquand (3) fand I in bräunlichem dolomitische[illegible] Kalkstein von Alboy in der Gegend von Rhodez und [illegible] in erdigem Dolomit von Rhodez :

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 1[illegible] und 157. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 115; Jahrb. Miner. 1855, 73[illegible]. — (3) Bull. géol. [2] XII, 135 u. 139.

Kalksteine und Dolomite.

I)	58,60 CaO, CO_2;	39,40 MgO, CO_2;	2,10 Thon u. Fe_2O_3
II)	51,25 »	40,23 »	8,52 » » »

In dem Kalkstein (spec. Gew. 2,71), welcher bei Hurlet in Schottland auf dem Alaunschiefer lagert (vergl. S. 857), fand J. Wilson d. j. (1) :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	FeS_2	SiO_3	HO	Summe
88,81	1,18	4,76	0,40	3,41	1,08	99,64

nebst einer Spur kohliger Substanz.

Roth (2) untersuchte veränderte Kreide vom Divisberge bei Belfast. Durch Einwirkung von Basalt ist die Kreide zu einem Urkalk-ähnlichen, zuckerkörnigen, feinkörnig-sandigen oder porcellanartigen Gestein, je nach der Heftigkeit der Einwirkung, umgewandelt. Die Analyse einer graulich-weifsen, zuckerkörnig-sandigen Varietät von spec. Gew. 2,719 bis 2,723, deren rundliche Körner deutliche Krystallflächen von Kalkspath zeigten, ergab :

HO	SiO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	CO_2 *)
0,52	0,37	0,94	55,06	0,01	0,89	42,21

*) aus dem Verlust bestimmt.

wonach die Zusammensetzung derselben nicht von der der gewöhnlichen Kreide abweicht und der Verlust an Kohlensäure nur ein äufserst geringer gewesen sein kann.

Kjerulf (3) untersuchte folgende Kalksteine aus der Gegend von Christiania.

I Grobkrystallinischer Kalkstein, Marmor, von Barnekjern am Fufse des Vettakollen. — II Feinkörniger Kalkstein vom Trosterud, 1/4 Meile südlich vom Vettakollen, durch Kohle dunkel gefärbt. — III Feinkörniger Kalkstein von Juggerud, etwa 1/8 Meile südlich vom Vettakollen. — IV Hellgefärbter Kalkstein von Bratli (s. g. Kieselkalk), mitten im Gebiete gehärteter Schiefer (s. g. silicificirter Schiefer) auftretend. — V Hellgefärbter Kalkstein von Oeverland, am Fufse der Garlös-Höhe. — VI Kalkniere im Thonschiefer am Knivskjerodden, der Ladegaards-Insel gegenüber. — VII Gewöhnlicher kalkhaltiger Schiefer bei der Universität. — Endlich zur Vergleichung VIII Thon aus einer zersetzten Kalkniere im

(1) Phil. Mag. [4] IX, 418. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 14; Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. VI, 122. — (3) In der S. 995 angef. Schrift.

Kalksteine und Dolomite.

Thonschiefer bei Uranienborg (Kjerulf schliefst, dafs die Zersetzung der Kalknieren vorzüglich in einer Fortführung des kohlens. Kalks durch kohlensäurehaltiges Wasser bestehe, jedoch auch ein Theil des Eisenoxyduls und der Kieselsäure fortgeführt werde, wogegen alle Magnesia in dem zersetzten Thon zurückzubleiben scheine). — Die Feuchtigkeit wurde nicht bestimmt.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
SiO_2 u. Rückst.	5,737	8,255	10,104	22,707	25,055	25,74	59,020	[illegible]
$Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3$	0,225	0,742	0,623	8,076	5,784	6,83	13,800	[illegible]
CaO	52,281	49,098	49,180	36,658	36,697	35,28	11,676	[illegible]
MgO	0,188	0,589	0,632	1,676	0,950	1,16	1,646	[illegible]
CO_2	41,620	40,545	38,961	28,898	29,404	28,01	9,417	[illegible]
Summe	100,051	99,179	99,460	98,015	97,890	97,03	95,559	[illegible]

T. S. Hunt (1) fand für dichten feinkörnigen Korallenkalk von der Insel Matea (nördlich von Tahiti) nach dem Pulvern das spec. Gew. 2,830, und die Zusammensetzung 60,50 CaO, CO_2, 38,77 MgO, CO_2, 0,30 Kieselerde u. s. w. (Summe 99,57).

Litton (2) fand in dichtem magnesiahaltigem Kalkstein des Missourigebiets : I von Chouteau Springs, II von Atkisson's Well, III von Cotton Rock, IV von Coal Measures :

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3, Fe_2O_3	Unlösl. o. SiO_2	HO	Summe
I)	48,23	34,98	2,01	13,90	—	99,[illegible]
II)	47,01	38,86	0,52	13,27	—	99,[illegible]
III)	50,80	40,56	1,07	6,21	0,21	98,85
IV)	61,18	25,70	9,00	3,04	—	98,92

Magnesitfels.

Ein kieseliger Magnesitfels von Bolton in Nieder-Canada besteht nach T. S. Hunt (3) aus 60,13 MgO, CO_2, 8,[illegible] FeO, CO_2, 32,20 SiO_2 mit wenig Cr_2O_3 (Summe 100,6[illegible]). Die dort vorkommenden Serpentine sollen durch Einwirkung von Wasser auf dieses Gestein entstanden sein.

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 429. — (2) Aus Rep. Geol. Missouri 185[illegible] in Sill. Am. J. [2] XXI, 199. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 429.

Entstehung der Steinkohle.

Boutigny (1) glaubt die Bildung der Steinkohle aus der Voraussetzung erklären zu können, dieselbe sei durch langsame theilweise Oxydation von Kohlenwasserstoffen entstanden, die ursprünglich im flüssigen Zustand Vertiefungen auf der Erdoberfläche erfüllten. — F. **Schulze** (2) machte Mittheilungen über das Vorkommen wohlerhaltener Cellulose in Braunkohlen und Steinkohlen.

Flufsschlamm.

G. **Bischof** (3) untersuchte die in dem Wasser des Bovenrivier in Surinam schwebenden, durch Filtration getrennten Theile. Der Filterrückstand (er brauste nicht mit Säuren; bei 24stündigem Digeriren mit Salzsäure wurden nur 8,82 ausgezogen) ergab, abgesehen von dem Gehalte an Wasser und organischen Substanzen, die der des normalen Thonschiefers sich ziemlich nähernde Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Alkalien
60,48	22,00	11,28	0,09	1,75	0,27	4,13.

L. **Horner** (4) hat in einem Aufsatz über den Alluvialboden Egyptens mitgetheilt, dafs nach der unter A. W. **Hofmann**'s Leitung ausgeführten Untersuchung von acht verschiedenen Proben Nilschlamm dieser im Durchschnitt enthält (5) :

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO, CO_2	CaO, SO_3	CaO	MgO	KO	NaO	Organ. Subst.	Summe
54,585	20,215	11,655*)	3,717	0,245	1,912	0,762	0,473	0,553	5,701	99,818

*) Es ist angegeben : „6,418 Sesquioxide of Alumina“ und „5,237 Alumina“.

Ferner, dafs nach **Abbott**'s Bestimmung das Nilwasser bei Kairo (zu welcher Zeit?) in 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) 110,6 Grains schwebende feste Theile enthält, welche bei der chemischen Untersuchung nahezu die vorstehend für Nilschlamm angegebene Zusammensetzung ergaben.

(1) Compt. rend. XL, 476. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 676. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande, 12. Jahrg., S. LXI; Jahrb. Miner. 1855, 702. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 465; Instit. 1855, 290. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 646; f. 1851, 698.

Schlamm des todten Meers.

Wir schliefsen hieran einige Angaben, welche über den Schlamm des todten Meeres bekannt geworden sind (1). Chemisch untersucht wurde das Sediment, welches dem Grund des Sees nahe in der Mitte desselben, in einer Tiefe von 116 Faden, entnommen war. Die getrocknete Substanz gab an Wasser 20,5 pC. Lösliches ab, welches fast ganz aus Chlornatrium bestand. Von dem in Wasser Unlöslichen waren 57,5 pC. löslich in Salzsäure (dieser Theil ergab die procentische Zusammensetzung *A*), 42,5 pC. unlöslich in dieser Säure (dieser letztere Theil bestand hauptsächlich aus feinem Quarzsand und fein zerkleinertem Basalt; er ergab die Zusammensetzung *B*).

A				*B*					
CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Alkalien
74,7	0,4	12,6	12,1	85,1	4,9	2,5	3,9	3,3	Spur

Es wird hervorgehoben, dafs, obgleich die Kalksteine des Jordanthals beträchtlichen Magnesiagehalt haben, doch nur wenig kohlens. Magnesia in diesem Sediment enthalten ist.

Ueber die Zusammensetzung des von dem Jahder Meerbusen abgesetzten Bodens vergl. S. 713.

Infusorienerde.

Wicke (2) hat über die Zusammensetzung des Infusorienlagers, welches sich am südlichen Rande der Lüneburger Haide, unweit von Ebsdorf, in beträchtlicher Ausdehnung zeigt, Mittheilungen gemacht; das Lager und die darin vorkommenden Thiere hatte Ehrenberg (3) früher beschrieben. Das Lager besteht aus zwei Schichten, einer oberen 10 bis 18 Fufs dicken hellen, im trockenen Zustand

(1) Aus Official Report of the United States Expedition to explore the Dead Sea and the River Jordan, by W. F. Lynch, in Sill. Am. J. [2] XIX, 147. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 292; XCVI, 128; Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft 1855, 492; Pharm. Centr. 1855, 895; J. pr. Chem. LXVI, 469. Vgl. H. Ludwig's Bemerkungen in Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 137 und Wicke's Gegenbemerkungen in Chem. Centr. 1856, 387. — (3) Verhandl. d. Acad. d. Wissensch. zu Berlin, 1836 bis 1839, 1842, 1848.

fast weifsen (*A*; von Hanstein und Schultz analysirt), und einer unteren 10 Fufs und darüber dicken bräunlichgrauen (*B*). Infusorienerde.

	Wasser	Organ. Subst.	SiO_2	CaO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
A	8,43	2,28	87,86	0,75	0,73	0,13	100,18
B	24,43		74,48	0,34	0,39	—	99,64

J. L. Smith (1) hat für die Meteorsteine allgemeinere Betrachtungen ihrer physikalischen, mineralogischen und chemischen Eigenschaften und des Gemeinsamen, was sie zeigen, gegeben. Auch er hebt, wie Greg (2), es besonders hervor, dafs die Meteorsteine im Allgemeinen zu einer ganz anderen Klasse von Körpern zu gehören scheinen, als die Sternschnuppen und andere gewöhnliche Feuermeteore. Er bestreitet aber die jetzt gewöhnlich angenommene, auch von Greg getheilte Ansicht, dafs die Meteorsteine als zur Gruppe der Planetoïden oder Asteroïden gehörige Körper zu betrachten seien, und giebt der Ansicht den Vorzug, dafs diese Massen von, ohne Zweifel längst erloschenen, Mondvulkanen ausgeworfen und in eine Entfernung vom Monde geschleudert worden seien, wo dieser keine vorwaltende Anziehung mehr auf sie ausübte, dann aber eigene elliptische Bahnen beschrieben, bis sie der Erde einmal so nahe kamen, dafs sie durch diese angezogen auf sie fielen. Wir können auf die ausführlichen Erörterungen, welche Smith zur Unterstützung dieser Ansicht anführt, hier nicht eingehen. R. P. Greg (3) hat die Schwierigkeiten in der Durchführung dieser Ansicht und mehrere gegen sie sprechende Punkte hervorgehoben. Meteorsteine. Ursprung derselben.

Haidinger (4) nahm von Prestel's (5) Mittheilung, in wiefern die krystallinische Structur als Kriterium für das Meteoreisen gelten könne, Anlafs zu Bemerkungen Structur des Meteoreisens.

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 322. — (2) Jahresber. f. 1854, 909; auch Sill. Am. J. [2] XIX, 143. — (3) Phil. Mag. [4] X, 429. — (4) Wien. Acad. Ber. XV, 354. — (5) Jahresber. f. 1854, 910; auch Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VI, 663; Jahrb. Miner. 1856, 439.

Structur des Meteoreisens. über die zuweilen im geschmeidigen Eisen entstandene krystallinische Structur, verglichen mit jener des Meteoreisens.

In Europa gefallene Meteorsteine. Wöhler (1) machte Mittheilung über einen am 13. Mai bei Bremervörde (Landdrostei Stade in Hannover) stattgehabten Meteorsteinfall. Wir kommen auf die Untersuchung dieser Meteormassen im folgenden Jahresberichte zurück.

W. Eberhard (2) untersuchte ein Stück eines Meteoreisens, welches am 18. October 1854 bei Tabarz nahe am Fufse des Inselberges unfern Gotha gefallen sein soll. Es hat eine unebene, ziemlich stark verrostete Oberfläche; in der dunkelbraunen Oxydrinde bemerkt man einzelne Blättchen von Schreibersit (Phosphornickeleisen), sowie auch graugelbes Einfach-Schwefeleisen; es zeigt die Widmanstätten'schen Figuren; sein spec. Gew. ist = 7,737. Nach Wöhler's Urtheil hat dieses Eisen im Aeufseren die gröfste Aehnlichkeit mit dem von Bohumilitz in Böhmen, und auch die Zusammensetzung des ersteren stimmt mit der des letzteren nahe überein. Eberhard fand in jenem Meteoreisen 92,757 pC. Eisen, 5,693 Nickel, 0,791 Kobalt, 0,862 Phosphor, 0,277 Phosphor-Nickel-Eisen (Summe 100,380).

Wöhler (3) fand, bei einer gemeinsam mit Atkinson vorgenommenen Untersuchung, die Meteorsteine von Mezö-Madaras in Siebenbürgen (4) aus einem Gemenge mehrerer Mineralien bestehend. Ein Hauptgemengtheil ist Gediegen-Eisen (im Mittel 19,60 pC. betragend) mit 7,4 pC. Nickel, 0,25 pC. Kobalt und einer nicht bestimmten Menge Phosphor. Ein zweiter Gemengtheil ist Einfach-Schwefeleisen, theilweise schon mit blofsem Auge wahrnehmbar; ein dritter ist Graphit (0,25 pC.). Die Hauptmasse der Steine besteht aus zweierlei Silicat-Arten.

(1) Wien. Acad. Ber. XVII, 56; Pogg. Ann. XCVI, 626. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 286; J. pr. Chem. LXVII, 382; Chem. Centr. 1855, 218. — (3) Wien. Acad. Ber. XVII, 284; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 251; J. pr. Chem. LXVIII, 357; Pharm. Centr. 1855, 777; Phil. Mag. [4] XI, 141; Instit. 1856, 187. — (4) Jahresber. f. 1853, 934.

In Europa gefallene Meteorsteine

von denen die einen durch Salzsäure zersetzbar sind und damit gelatiniren, die anderen nicht zersetzt werden; die weifslichen Mineralien, welche man bei mikroscopischer Betrachtung in der dunkelen Grundmasse wahrnimmt, scheinen aus den durch Säure unzersetzbaren Silicaten zu bestehen, während die Grundmasse hauptsächlich von den zersetzbaren Gemengtheilen ausgemacht wird. Es wurde einerseits die Zusammensetzung der Meteormasse im Ganzen (I) untersucht, andererseits die Silicate (durch längeres Erhitzen des fein geriebenen Steines mit starker Salzsäure, Ausziehen der frei gewordenen Kieselsäure aus dem ausgewaschenen Rückstand mit kohlens. Natron, Analyse des [30,48 pC. betragenden] ungelöst Bleibenden und weitere Berechnung auf Grund der Zusammensetzung des Steines im Ganzen) getrennt zu erkennen versucht (II). Hiernach wäre die Zusammensetzung (*A* durch Salzsäure nicht zersetzbare, *B* durch sie zersetzbare Silicate) :

I		II			
		A		*B*	
Fe	18,10	MgO	4,660	MgO	19,170
Ni	1,45	FeO	4,643	Al_2O_3	2,586
Co	0,05	CaO	0,929	CaO	0,870
C	0,25	Al_2O_3	0,564	NaO	1,755
MgO	23,83	NaO	0,585	KO	0,153
FeO	4,61	KO	0,347	SiO_2	26,386
MnO	0,28	C	0,250		50,920
Al_2O_3	3,15	Cr_2O_3		Fe, Ni, Co	19,600
CaO	1,80	SiO_2	18,502		
NaO	2,34		30,480		
KO	0,50				
S, P, Cr_2O_3	?				
SiO_2	43,64				
	100,00				

Wöhler hält es für das Wahrscheinlichste, dafs auch in diesen Steinen, wie es für andere ähnliche Meteorite mit Grund angenommen wird, die Hauptmasse als ein Gemenge von Olivin, Augit und Labrador zu betrachten sei, enthaltend aufserdem nickelhaltiges Gediegen-Eisen, Graphit und eine kleine Menge Chromeisenstein.

In Amerika gefallene Meteorsteine.

Fe	S	Ni	Cu	SiO_2	CaO	Summe
62,38	35,67	0,32	Spur	0,56	0,08	98,91

Der Schreibersit ist in kleinen Partikelchen durch die Masse des Eisens zerstreut und bleibt bei der Lösung in Salzsäure zurück; er ist gelb oder gelblich-weifs, metallglänzend, von Härte 6 und spec. Gew. 7,017; Krystallformen waren an ihm nicht wahrzunehmen, der Bruch ist muschelig. Er wirkt auf den Magnet und nimmt dauernde magnetische Polarität an. Vor dem Löthrohr schmilzt er leicht, unter Bildung von Bläschen durch das Entweichen von Chlorgas. Salzsäure wirkt nur wenig auf ihn ein, Salpetersäure löst ihn feingepulvert rasch. Die Zusammensetzung fand Smith, mit Fischer's (1) Resultaten nahe übereinstimmend, in drei Analysen (I u. II mechanisch, III chemisch von dem Eisen getrennter Schreibersit) :

	Fe	Ni	Co	Cu	P	SiO_3	Al_2O_3	Zn	Cl	Summe
I)	57,22	25,82	0,32	Spur	13,92	1,62	1,63	Spur	0,13	100,66
II)	56,04	26,43	0,41	?				?		
III)	56,53	28,02	0,28		14,86					99,69

Smith nimmt für den Schreibersit die Formel Ni_2Fe_4P an, und glaubt, dafs er ein gewöhnlich in Meteoreisen vorkommender aber oft für Schwefelkies gehaltener Bestandtheil sei.

2) Meteoreisen von Campbell-County in Tennessee. — Es wurde 1853 in dem Strombett des Stinking Creek gefunden, wog 4½ Unzen, war mit einer dünnen Oxydschichte überdeckt, und auf der einen Seite deliquescirte Eisenchlorür. Das spec. Gew. war 7,05; eine polirte Fläche zeigte bei dem Aetzen unregelmäfsige Widmanstätten'sche Figuren. Die Analyse ergab :

Fe	Ni	Co	Cu	C	P	SiO_3	Summe
97,54	0,25	0,6	Spur	1,50	0,12	1,05	100,52

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1303 f.

In Amerika gefallene Meteorsteine.

3) Meteoreisen von Coahuila in Mexico. — Es wiegt 252 Pfund, hat das spec. Gew. 7,81, ist sehr krystallinisch, hämmerbar, leicht zu sägen, giebt Widmanstätten'sche Figuren, enthält Schreibersit eingemengt. Die Analyse ergab :

Fe	Co	Ni	Cu	P	Summe
95,82	0,35	3,18	Spur	0,24	99,59

entsprechend 98,45 pC. Nickeleisen und 1,55 Schreibersit.

4) Meteoreisen von Chihuahua in Mexico. — Von diesem Eisen konnte Smith nur eine Beschreibung nach den ihm von Bartlett mitgetheilten Nachrichten geben.

5) Meteoreisen von Tuczon (Sonora) in Mexico (1). — Fragmente einer der grofsen Massen, welche hier liegen, ergaben das spec. Gew. 6,52 bis 7,13, und das Stück mit dem gröfsten spec. Gew. die Zusammensetzung :

Fe	Ni	Co	Cu	P	Cr_2O_3	MgO	SiO_3	Al_2O_3	Summe
85,54	8,55	0,61	0,03	0,12	0,21	2,04	3,02	Spur	100,12

entsprechend 93,81 pC. Nickeleisen, 0,41 Chromeisenstein, 0,84 Schreibersit und 5,06 Olivin.

Das Meteoreisen von Tuczon untersuchte auch Genth (2) (welcher es nicht passiv fand) mit folgenden Resultaten :

Cu	Fe	Co	Ni	Cr	Al_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	P	SiO_3	X*)
0,008	83,472	0,420	9,441	?	Spur	2,593	0,463	?	?	0,103	2,889	1,046
?	?	0,366	8,689		Spur	2,030	0,550	?	?	?	?	?
?	83,637		9,851	0,174	Spur	2,147	?	0,174	0,098	0,150	4,169	

*) Labrador.

Ueber Meteoreisenmassen von verschiedenen Localitäten im Toluca-Thal in Mexico machte Krantz (3) einige Mittheilungen.

R. P. Greg (4) beschrieb eine Meteoreisenmasse von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 913 f. — (2) Aus Proc. Am. Acad. Nat. Sc. 1855, VII, 317 in Sill. Am. J. [2] XX, 119; J. pr. Chem. LXVI, 429. — (3) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. 1855 in Jahrb. Miner. 1855, 446. — (4) Phil. Mag. [4] X, 12; Instit. 1855, 435; Pogg. Ann. XCVI, 176; J. pr. Chem. LXVI, 430.

In Amerika gefallene Meteorsteine.

mehr als 17 Pfund Gewicht, welche 1840 von Greenwo… in Chili (in der Wüste Tarapaca, 80 engl. Meilen nordöstlich von Talcahuaxo und 46 Meilen von Hemalga) aufgefunden worden war. Die schalenförmige Masse war an der einen Seite ziemlich ausgehöhlt, und an der Oberfläche mehr oder weniger mit kleinen Hervorragungen versehen. Das spec. Gew. eines von Höhlungen nicht freien Stückes war etwa 6,5; für Meteoreisen ist dieses Eisen ungewöhnlich weich; beim Aetzen zeigt es keine Widmanstätten'sche Figuren. Zwei Analysen von Darlington gaben:

Fe	Ni	Co	Mn	Phosphormetalle	Cr	Summe
93,41	4,62	0,36	0,20	1,21	Spur	99,80
93,48	4,56	0,37	0,18	1,26	Spur	99,85

Bei dem Zerkleinern dieses Meteoreisens ergab sich aber auch, dafs es an einigen Stellen mit wabenartigen Höhlungen erfüllt war, welche Häutchen oder kleine Kügelchen (bis zu Erbsengröfse) von reinem *Blei* enthielten. Heddle, welcher dieses Eisen und das darin enthaltene Blei gleichfalls untersuchte, fand in einigen Höhlungen des ersteren auch ein sehr hartes graulich-schwarzes, etwas metallisch aussehendes, und ein gelblich-braunes, in Säuren unlösliches erdiges Mineral. — Greg vermuthet, dafs das Blei ursprünglich mit Nickel und Kobalt legirt gewesen und bei der Hitze, welcher das Meteoreisen ausgesetzt war, ausgesaigert worden sei. — Descloizeaux (1) hat ein Stück dieses bleihaltigen Meteoreisens der Pariser Academie vorgezeigt.

Greg (2) theilte ferner den Bericht eines Augenzeugen, Symonds, bezüglich eines Falles von Meteoreisen bei Corrientes in Süd-Amerika im Januar 1844 mit.

(1) Compt. rend. XLI, 490. — (2) Phil. Mag. [4] X, 14; Instit. 1855, 435.

Böcking (1) wiederholte die Analyse des Meteoreisens vom Cap der guten Hoffnung, von welchem Uricoechea (2) Feilspäne analysirt hatte, und fand in naher Uebereinstimmung mit den Resultaten des Letzteren in einem gröfseren Stückchen 81,30 pC. Eisen, 15,23 Nickel, 2,01 Kobalt, 0,88 Phosphor-Nickel-Eisen, 0,08 Phosphor, Spuren von Kupfer, Zinn und Schwefel (Summe 99,50). In Afrika gefallener Meteorstein.

Ehrenberg (3) machte Mittheilungen über den am 14. und 20. November im Kanton Zürich gefallenen rothweinartigen Regen und dessen Mischung mit organischen Formen. Das bei starker Färbung doch im Wesentlichen klare Wasser (die Färbung ging mit durch das Filter) zeigte unter dem Mikroscop sehr kleine ovale Körperchen als Ursache der Färbung, bezüglich deren näherer Erkenntnifs wir auf die Abhandlung verweisen müssen. Ehrenberg hält es für wahrscheinlich, dafs jener rothe Regen nur das wässerige farbige Extract eines Passat-Staubnebels oder eines Sciroconebels war. Rother Regen.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 246; Chem. Centr. 1856, 126; Jahrb. Miner. 1856, 51. — (2) Jahresber. f. 1854, 917. — (3) Berl. Acad. Ber. 1855, 764.



Nachweis zu den Tabellen.

Tabelle A : Specifisches Volum verschiedener Flüssigkeiten bei den Siede-punkten derselben; zu S. 19.

» B : Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten; zu S. 38.

» C : Quarzformen; zu S. 919.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Bild.	"	Bildung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Const.	"	Constitution.	Unters.	"	Untersuchung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	"	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	"	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Centr.	"	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. Gaz.	"	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	"	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	"	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Pisa.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Cosmos	"	Cosmos, revue encyclopédique hebdomadaire, redigée par Moigno. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgegeben von J. G. Dingler u. E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Miner.	"	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	"	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	"	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevallier. — Paris.
J. pharm.	"	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.
J. pr. Chem.	"	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.
N. Jahrb. Pharm.	"	Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.
N. Repert. Pharm.	"	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.
Petersb. Acad. Bull.	"	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. Centr.	bedeutet :	Chemisch - Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Pharm. J. Trans.	"	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
Phil. Mag.	"	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane, Francis and Tyndall. — London.
Phil. Trans.	"	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
Pogg. Ann.	"	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.
Sill. Am. J.	"	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Vierteljahrsschr. pr. Pharm.	bedeutet :	Vierteljahresschrift für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.
Wien. Acad. Ber.	bedeutet :	Sitzungsberichte der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeitschr. Pharm.	"	Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Selen	Se=39,5
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Silber	Ag=108,1
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silicium	Si=21,3**)
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7*)	Lithium	Li=6,5	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=184
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tellur	Te=64,2
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 †)
Calcium	Ba=20	Nickel	Ni=29,6	Titan	Ti=25
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Uran	U=60
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Didym	D=48	Palladium	Pd=53,3	Wismuth	Bi=208
Eisen	Fe=28	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Erbium	E	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Gold	Au=197	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=58
Jod	J=127,1	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4††)
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	O=8		
Kalium	K=39,2	Schwefel	S=16		

*) Wenn Beryllerde = BeO. — **) Wenn Kieselerde = SiO_2. — †) Wenn Thorerde = ThO. — ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

